

Mechanisches Verhalten von Natrium-Bismut-Titanat Piezokeramiken

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation von M.Sc. Malte Vögler aus Erbach

1. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Jürgen Rödel
2. Gutachten: Prof. Dr. Bai-Xiang Xu

Juli 2018 – Darmstadt – D17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Material- und Geowissenschaften
Nichtmetallisch-Anorganische
Werkstoffe

Genehmigte Dissertation von M.Sc. Malte Vögler aus Erbach:
Mechanisches Verhalten von Natrium-Bismut-Titanat Piezokeramiken

1. Gutachten: Prof. Dr-Ing. Jürgen Rödel
2. Gutachten: Prof. Dr. Bai-Xiang Xu

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juni 2018
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018

Technische Universität Darmstadt,
Fachbereich Material- und Geowissenschaften

Darmstadt, 2018 – D 17

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:
Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 4.0 International
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich im Laufe dieser Arbeit auf vielfältige Weise unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jürgen Rödel dafür, dass er in mir schon während meines Studiums das Interesse für das mechanische Werkstoffverhalten von Keramiken geweckt und mir die Möglichkeit geboten hat, mich im Rahmen einer Promotion weiter darin zu vertiefen. Neben der strukturierten und intensiven Betreuung ermöglichte er mir sowohl einen Forschungsaufenthalt in Australien als auch die Teilnahme an internationalen Workshops und Konferenzen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Dr. Bai-Xiang Xu für die Übernahme des Zweitgutachtens. Zudem danke ich Prof. Dr. Kyle G. Webber und Prof. Dr. Wilfried Becker für das Beisitzen als Prüfer in der Disputation. Prof. Dr. Kyle G. Webber danke ich weiterhin für die fachlichen Diskussionen und die Betreuung während der ersten Hälfte meiner Promotion.

Bei Daniel Isaia, dem Mann für alle technischen Probleme, möchte ich mich für die stets schnelle und kompetente Unterstützung, aber auch die Gespräche über alle Lebensbereiche bedanken. Mein Dank gilt weiterhin Patrick Breckner und Gundel Fliß, welche Ansprechpartner für alle Computer- und Softwareprobleme waren.

Bei der Probenherstellung war mir Michael Heyse, mit seiner immensen Erfahrung und präzisen Arbeitsweise eine große Hilfe – möge er in Frieden ruhen.

Vielen Dank für die unersetzliche administrative und organisatorische Arbeit von Gila Völzke, Roswita Geier und Renate Ziegler-Krutz, ohne die, eher früher als später, nichts mehr funktionieren würde. Sie sind es, die aufpassen, dass in einer so großen Einrichtung alle Zahnräder ineinandergreifen.

Weiterhin möchte ich mich persönlich bei meinen Bürokollegen Azatuhi, Philipp, In-Tae und Peng Rong bedanken. Ich erinnere mich gerne an die vielen fachlichen und auch persönlichen Diskussionen und Unterhaltungen zurück. Ich war immer gerne Deutschlehrer und habe durch euch viele

interkulturelle Gepflogenheiten und Ansichten gelernt und konnte mit euch die Licht- und Schattenseiten eines Promotionsstudiums teilen.

Ich möchte mich bei Florian und Sebastian bedanken, mit denen ich etliche Laborversuche geleitet und mit denen ich mich durch so manch bizarre Protokolle gekämpft habe. Auch abseits davon habe ich Florian als Freund gewonnen, der mir sehr dabei geholfen hat, knifflige Probleme im beruflichen als auch im privaten Bereich zu lösen.

Bei Nikola möchte ich mich für das gründliche fachliche Korrekturlesen und die unschätzbaren Diskussionen für die Interpretation und Ausarbeitung der Ergebnisse bedanken.

Einen Höhepunkt während meiner Promotionszeit, stellt für mich der Forschungsaufenthalt in Sydney dar. Ermöglicht wurde dieser auf Seiten der UNSW von Prof. Dr. Mark Hoffman und John Daniels. Für die intensive Betreuung und Zusammenarbeit möchte ich mich bei John Daniels und allen Mitarbeitern seiner Arbeitsgruppe bedanken.

Auch Sarah Denkhaus möchte ich danken, die im Rahmen Ihrer Abschlussarbeit unermüdlich Proben hergestellt und mit ihren Messungen einen wichtigen Teil zu dieser Arbeit beigetragen hat.

Mein Dank gilt natürlich auch allen jetzigen und ehemaligen anderen Gruppenmitgliedern von NAW, die mich in den vergangenen Jahren begleitet, unterstützt, angeregt und erheitert haben. Ich habe mich in dieser Arbeitsgruppe stets wohl gefühlt und bin von der gegenseitigen Hilfsbereitschaft und Gemeinschaft, die ich dort erfahren habe begeistert.

Für die finanzielle Förderung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, ohne die diese langjährige Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

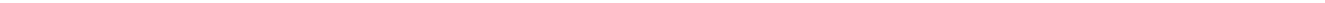
Zu guter Letzt möchte ich mich bei Daniela, meinen Freunden, meiner Schwester und meinen Eltern bedanken, die mich immer unterstützt und für den entsprechenden Ausgleich gesorgt haben. Ihr habt mich durch alle Phasen dieser Arbeit begleitet und ohne eure Hilfe wäre diese nicht möglich gewesen. Ihr könnt euch nicht vorstellen, wie wichtig ihr für mich wart und für immer sein werdet.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Inhaltsverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XV
Abkürzungsverzeichnis	XVII
1 Einleitung	1
2 Theorie und Literaturüberblick	5
2.1. Notation	5
2.2. Grundlagen der Ferroelektrika	6
2.2.1. Dielektrika	6
2.2.2. Piezoelektrika	8
2.2.3. Ferroelektrika	9
2.3. Relaxor-Ferroelektrika	16
2.3.1. Unterschiede zu klassischen Ferroelektrika	16
2.3.2. Physikalische Modelle	24
2.4. Das bleifreie $(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ System	26
2.4.1. Phasendiagramm	26
2.4.2. Einfluss des elektrischen Feldes	30
2.4.3. Einfluss von mechanischer Spannung	31
2.5. Bruchmechanik	33
2.5.1. Linear-elastische Bruchmechanik	33
2.5.2. Risswiderstandskurven	36

2.5.3.	Umwandlungsverstärkung	39
2.5.4.	Ferroelastische Verstärkung	39
3	Experimentelle Methoden	47
3.1.	Pulverherstellung	47
3.2.	Probenbearbeitung.....	48
3.3.	Probencharakterisierung	51
3.3.1.	Dichte	51
3.3.2.	Korngröße	51
3.3.3.	Permittivität.....	52
3.3.4.	Elastizitätsmodul	52
3.3.5.	Spannungs-Dehnungs-Kurven	54
3.3.6.	Bruchzähigkeit von kurzen Rissen	56
3.3.7.	Rissspitzenbruchzähigkeit	59
3.3.8.	Risswiderstandskurven	61
3.3.9.	Röntgenbeugung an Bruchfläche.....	64
4	Auswertung und Diskussion	67
4.1.	Dielektrische Charakterisierung und allgemeine Gefügeanalyse.....	67
4.1.1.	Ergebnisse und Diskussion	68
4.2.	E-Modul und Volumenanteil der polaren Nanoregionen	71
4.2.1.	Vorgehen und Modell	71
4.2.2.	Ergebnisse und Diskussion	73
4.2.3.	Zusammenfassung	79
4.3.	Spannungs-Dehnungs-Kurven.....	79
4.3.1.	Ergebnisse und Diskussion	79
4.3.2.	Zusammenfassung	84
4.4.	Bruchzähigkeit von kurzen Oberflächenrissen	84
4.4.1.	Theoretisches Modell zur Bestimmung der Bruchzähigkeit.....	85
4.4.2.	Ergebnisse und Diskussion	87
4.4.3.	Zusammenfassung	91
4.5.	Rissspitzenbruchzähigkeit	91

4.5.1.	Ergebnisse und Diskussion.....	92
4.5.2.	Zusammenfassung.....	96
4.6.	R-Kurven Verhalten und strukturelle Untersuchungen der Bruchflächen	96
4.6.1.	Ergebnisse und Diskussion.....	96
4.6.2.	Zusammenfassung.....	101
5	Zusammenfassung und Ausblick	103
Anhang		107
	Anhang I: 3-Term-Approximation des Rissöffnungsprofils.....	107
Literaturverzeichnis		109
Erklärung zur Dissertation		123
Curriculum Vitae		125



Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Darstellung der Richtungen für die Tensorschreibweise. Die Ausrichtung der 3-Achse definiert sich durch die Polungsrichtung.	6
Abbildung 2.2:	Perowskit-Struktur am Beispiel von BaTiO_3	10
Abbildung 2.3:	Entstehung von 180° und nicht- 180° Domänen unterhalb von T_C zur Minimierung der elektrostatischen und elastischen Energien.....	11
Abbildung 2.4:	Ferroelektrisches 90° und 180° Domänenschalten sowie ferroelastisches 90° Domänenschalten in einem tetragonalen Ferroelektrikum. Während durch das Anlegen eines elektrischen Feldes eine einzelne Richtung bevorzugt wird, gibt es unter mechanischer Belastung mehrere energieäquivalente Ausrichtungsmöglichkeiten (nach Kamlah [52]).....	12
Abbildung 2.5:	Schematische Darstellung des ferroelektrischen Hystereseverhaltens unter einem bipolaren elektrischen Feld für a) Polarisierung und b) Dehnung. Die schwarzen Kurven beschreiben Neukurven aus dem ungepolten Zustand.	14
Abbildung 2.6:	Schematische Darstellung des ferroelastischen Hystereseverhaltens unter uniaxialer Druckspannung.	15
Abbildung 2.7:	Schematische Darstellung der polaren PNRs (orange) innerhalb einer nicht-polaren Matrix (blau). a) Bei hohen Temperaturen ist die Korrelationslänge der PNRs noch klein und die PNRs unkorreliert. b) Mit sinkender Temperatur nimmt die Korrelationslänge zu und die PNRs sind nicht mehr voneinander isoliert (nach Samara [59]).	17
Abbildung 2.8:	Schematische Darstellung des Realteils der Permittivität als Funktion der Temperatur für a) ein klassisches Ferroelektrikum und b) für einen ferroelektrischen Relaxor. Beim Abkühlen bildet sich im Fall des RF ein frequenzdispersives Maximum und breites Maximum aus. Die Frequenzdispersion bleibt beim Abkühlen für kanonische RF (durchgezogene Linien) auch bei niedrigen Temperaturen erhalten, während für nicht-kanonische RF (gestrichelte Linien) ein spontaner Phasenübergang bei T_{R-F} auftritt.	18
Abbildung 2.9:	Schematische Darstellung des temperaturabhängigen dielektrischen Verhaltens von einem ergodischen Relaxor mit und ohne von außen angelegtem elektrischen Feld:	

a) Beim Aufheizen (ZFH) und Abkühlen (ZFC) ohne elektrischem Feld, b) beim Aufheizen unter elektrischem Feld (FH) und c) beim Abkühlen unter elektrischem Feld. In Region I reicht die elektrische Feldstärke noch nicht aus, um die FE Phase zu induzieren. In Region II verschwindet die Frequenzdispersion durch die induzierte FE Phase. T_{F-R} stellt die Übergangstemperatur dar, bei der die FE Phase zerfällt und das Material in den ER Zustand übergeht (Region III). In Region IV sind die letzten PNRs aufgelöst und das Material befindet sich in der paraelektrischen Phase (nach Xi <i>et al.</i> [83]).	19
Abbildung 2.10: <i>E-T</i> -Phasendiagramm von PMN [100]. Die blaue durchgezogene Linie stellt die Übergangstemperatur bei konstantem elektrischen Feld vom FE in den RF Zustand dar. Letzterer wird durch die gestrichelte Linie (T_{VF}) in den NR und ER Zustand aufgeteilt. Die orange Linie wurde durch isotherme Experimente bestimmt und gibt die nötige Transformationsfeldstärke an, um die FE Phase zu induzieren (nach Novak <i>et al.</i> [84]).	20
Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der <i>P-E</i> -Hysteresen von RF: a) Ein ergodischer Relaxor ohne RF \rightarrow FE Phasenübergang, b) ein ergodischer Relaxor mit einem induzierten Phasenübergang bei $E_{t,1}$, welcher beim Reduzieren der Feldstärke bei $E_{t,2}$ wieder zurück in den ergodischen Relaxorzustand fällt und c) ein nicht-ergodischer Relaxor, welcher auch nach dem Entfernen des elektrischen Feldes eine hohe remanente Polarisation aufweist. Die graue Kurve beschreibt die Neukurve aus dem NR Zustand mit einer Transformationsfeldstärke, größer als die Koerzitivfeldstärke.	21
Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der spontanen Polarisation als Funktion der Temperatur für ein FE mit einem Phasenübergang 1. Ordnung (blau), 2. Ordnung (grün) und ein RF (orange).	22
Abbildung 2.13: Temperaturabhängigkeit des a) Brechungsindex (nach Burns und Dacol [86]) und der b) thermischen Ausdehnung (nach Cross [87]) für PMN. Beide zeigen eine Abweichung des linearen Verhaltens unterhalb von T_B .	23
Abbildung 2.14: Temperaturabhängigkeit des E-Moduls von PMN. Unterhalb von T_B weicht das Verhalten von dem linearen Aufweichen des Materials ab (nach Lushnikov <i>et al.</i> [95]).	24
Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der CORs innerhalb einer ungeordneten Matrix nach dem “random-site” Modell am Beispiel eines $\text{Pb}(\text{B}_{1/3}^{2+} + \text{B}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$ Perowskits. Eines der beiden Untergitter innerhalb der COR wird durch B^{5+} Ionen besetzt, während das andere Gitter durch eine Mischung von B^{5+} und B^{2+} Ionen besetzt ist (nach Bokov und Ye [31]).	25

Abbildung 2.16: Das erste Phasendiagramm für NBT- x BT von Takenaka <i>et al.</i> [119] aus dem Jahr 1991.	27
Abbildung 2.17: Phasendiagramm für NBT- x BT von Ma und Tan [127].	28
Abbildung 2.18: Dekonvolution des dielektrischen Verhaltens von einer ungepolten NBT-0,06BT Keramik durch separate Betrachtung des Relaxationsverhaltens der $R3c$ und $P4bm$ PNRs von Jo <i>et al.</i> [21].	29
Abbildung 2.19: Piezoelektrischer Koeffizient, d_{33} , als Funktion des elektrischen Feldes für a) $x = 0,055$, b) $x = 0,06$ und c) $x = 0,07$. d) d_{33} als Funktion der Komposition bei einem elektrischen Feld von 6,5 kV/mm. e) Das E - x -Phasendiagramm für NBT- x BT von Ma <i>et al.</i> [134].	30
Abbildung 2.20: Das σ - T -Phasendiagramm für NBT-0,06BT von Schader <i>et al.</i> [39]. Durch isotherme Versuche wurde die Transformationsspannung, σ_t , bestimmt, die nötig ist, um die ferroelektrische Phase zu induzieren. Die Pfeile geben dabei die Belastungsrichtung an. Der schraffierte Bereich entspricht für das Belasten dem ER Zustand und für das Entlasten dem FE Zustand.	32
Abbildung 2.21: Die drei Rissöffnungsmodi durch äußere mechanische Belastung: a) Modus I (Zugbelastung), b) Modus II (Längsscherung) und c) Modus III (Querscherrung) (nach Gross und Seelig [145]).	34
Abbildung 2.22: Koordinatensystem für das Rissspitzen Spannungsfeld.	35
Abbildung 2.23: Schematische Darstellung einer R-Kurve (blau) für einen Riss mit einer Anfangsriszlänge, a_i . Der aufgebrachte Spannungsintensitätsfaktor ist für drei unterschiedliche Spannungen eingezeichnet. Für die kleinste Belastung tritt kein Risswachstum auf, da $K_{I,appl} < K_{IR}$ ist. Für die mittlere Belastung sind die Kriterien für stabilen Rissfortschritt erfüllt, während die höchste $K_{I,appl}$ der kritischen Spannung entspricht, bei der instabiler Rissfortschritt stattfindet (nach Munz und Fett [44]).	37
Abbildung 2.24: Schematische Darstellung der Prozesszone durch ferroelastisches Schalten. Die vor der Risspitze zufällig orientierten Domänen werden in der Prozesszone vor der Risspitze senkrecht zur Rissebene geschaltet. Wächst der Riss in die Prozesszone hinein, wirken Schließkräfte auf die Rissflanken und es kommt zu einer Reduzierung von $K_{I,tip}$ bzw. einer Erhöhung von K_{IR}	40
Abbildung 3.1: Flussdiagramm zur Veranschaulichung der Prozessroute für die Pulverherstellung von NBT- x BT.	48

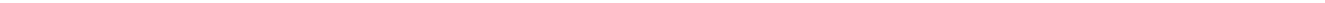
Abbildung 3.2:	Probengeometrien mit eingezeichneter Polungsrichtung für die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden: a) Scheiben, b) Zylinder, c) Stäbchen und d) Kompaktzug-Proben.	49
Abbildung 3.3:	Schematische Darstellung der Impulserregungsmethode: Das Stäbchen wird an den Schwingungsknoten der flexuralen Schwingung aufgehängt und mit einem elastischen Stoß senkrecht zur Polungsrichtung angeregt.	53
Abbildung 3.4:	Schematische Darstellung der uniaxialen Druckversuche zur Aufnahme der Spannungs-Dehnungs-Kurven (nach Webber <i>et al.</i> [53]).....	55
Abbildung 3.5:	Schematische Darstellung zur Durchführung der SCF-Methode: a) Platzierung des Knoop-Eindruckes unter einem Winkel von $0,5^\circ$ senkrecht zur Probenlänge. b) Wegpolieren der 4,5-fachen Eindrucktiefe, um den Eindruck und die deformierte Zone unterhalb des Eindruckes zu entfernen. c) Brechen der Probe im 4-Punkt-Biegeaufbau mit dem scharfen Anriss unter Zugbelastung. d) Ausmessen des Anrisses unter dem Lichtmikroskop.	56
Abbildung 3.6:	Lichtmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche nach dem Brechen einer SCF-Probe. Der Anriss, entstanden durch den Knoop-Eindruck, kann, dank der leichten Verkipfung der Probe beim Belasten des Eindruckes, durch entsprechenden Lichteinfall sehr gut von der Bruchfläche unterschieden werden.	57
Abbildung 3.7:	REM Aufnahme eines Vickers-Radialrisses in einer NBT-0,12BT Probe mit Kohlenstoffschicht. Die Bruchverläufe liegen zwar nicht übereinander, doch kann durch die Transparenz der Kohlenstoffschicht die Rissöffnung der Probe trotzdem vermessen werden.	59
Abbildung 3.8:	Exemplarische Darstellung zur Auswertung der Rissöffnungsprofile: a) REM Aufnahme eines Vickers-Eindruckes inklusive der zu vermessenden Größen des Radialrisses (Rissöffnung, $2u$, als Funktion des Abstandes zur Rissspitze, $a - x$), b) Einzelbildaufnahme mit einer höheren Vergrößerung zur Vermessung der Rissöffnung, c) Segmentierung des Risses mittels Grauwert und Aufteilung des Bildes in 70 Segmente mit anschließender Berechnung der mittleren Rissöffnung pro Segment.	60
Abbildung 3.9:	Prüfrahmen mit Kompaktzug-Probe auf dem Kreutztisch eines optischen Mikroskops zur Bestimmung der R-Kurven.	62
Abbildung 3.10:	Schematische Darstellung der Rissinitiierung in den CT-Proben: a) Einsägen einer halben Chevron-Kerbe an den Kerbgrund b) Platzieren eines Knoop-Eindruckes oberhalb der Chevron-Kerbe c) Kontrolliertes Risswachstum unter Belastung der Probe bis dieser in das Vollmaterial gelaufen ist d) Entfernen der Chevron-Kerbe und	

des Eindrucks mittels Diamantdrahtsäge, um einen scharfen Anriss zu gewährleisten.....	63
Abbildung 3.11: Aufbau der Röntgenmessungen an der Bruchfläche von NBT-0,06BT am „Australian Synchrotron“ (Strahlline: 10-BM-1): a) Fotografie des Aufbaus b) Schematische Darstellung der Messung	65
Abbildung 3.12: Exemplarische Aufnahme des Plattendetektors und Einteilung in die sieben Winkelsegmente.....	65
Abbildung 4.1: Relative Permittivität als Funktion der Temperatur für unterschiedliche Frequenzen (10^3 Hz, 10^4 Hz, 10^5 Hz und 10^6 Hz) für (von links nach rechts) NBT-0,03BT, NBT-0,06BT und NBT-0,12BT. Die obere Zeile zeigt $\varepsilon'_r(T)$ für im Voraus gepolte Proben während des Aufheizens und anschließenden Abkühlens. Die untere Zeile zeigt $\varepsilon'_r(T)$ für ungepolte Proben während des Aufheizens.	69
Abbildung 4.2: E-Modul in Abhängigkeit der Temperatur für den ungepolten (blau) und den gepolten (grün) Zustand während des Aufheizens, sowie die Entwicklung des Volumenanteils der PNRs (orange) für NBT-0,03BT.	73
Abbildung 4.3: E-Modul in Abhängigkeit der Temperatur für den ungepolten (blau) und den gepolten (grün) Zustand während des Aufheizens, sowie die Entwicklung des Volumenanteils der PNRs (orange) für NBT-0,06BT.	75
Abbildung 4.4: E-Modul in Abhängigkeit der Temperatur für den ungepolten (blau) und den gepolten (grün) Zustand während des Aufheizens, sowie die Entwicklung des Volumenanteils der PNRs (orange) für NBT-0,12BT.	77
Abbildung 4.5: E-Modul von NBT- x BT bei Raumtemperatur: In dieser Arbeit mittels RFDA bestimmte Werte (blau), von Cordero <i>et al.</i> [227] (grün), von Efe <i>et al.</i> [188] (orange) und Ogawa <i>et al.</i> [233] (rot).	78
Abbildung 4.6: Spannungs-Dehnungs-Kurven unter uniaxialer Druckspannung für den ungepolten (durchgezogene Linie) und gepolten (gestrichelte Linie) Zustand bei Raumtemperatur.	80
Abbildung 4.7: Remanente Dehnung (links) sowie Grenzwertspannung (rechts) für NBT- x BT im ungepolten (blau) und gepolten (grün) Zustand bei Raumtemperatur.	81
Abbildung 4.8: Spannungs-Dehnungs-Kurven unter uniaxialer Druckspannung für den ungepolten (durchgezogene Linie) und gepolten (gestrichelte Linie) Zustand von NBT-0,03BT bei unterschiedlichen Temperaturen.	82
Abbildung 4.9: Remanente Dehnung (links) sowie Grenzwertspannung (rechts) als Funktion der Temperatur für NBT-0,03BT im ungepolten (blau) und gepolten (grün) Zustand....	84

Abbildung 4.10: Experimentell ermittelte Bruchzähigkeiten (blau) von kurzen Oberflächenrissen von NBT- x BT im ungepolten (links) und gepolten (rechts) Zustand. Die Fehlerbalken beziehen sich auf die Standardabweichung der Messreihen. Zum Vergleich zu den experimentellen Werten ist die theoretische Berechnung nach Gleichung (52) unter der Annahme der beiden Spannungszustände, ESZ (grün) und EDZ (orange), aufgetragen.	88
Abbildung 4.11: Experimentell ermittelte Bruchzähigkeiten (blau) von kurzen Oberflächenrissen von NBT-0,03BT im ungepolten (links) und gepolten (rechts) Zustand als Funktion der Temperatur. Die Fehlerbalken beziehen sich auf die Standardabweichung der Messreihen. Zum Vergleich zu den experimentellen Werten ist die theoretische Berechnung nach Gleichung (52) unter der Annahme der beiden Spannungszustände, ESZ (grün) und EDZ (orange), aufgetragen.	90
Abbildung 4.12: Rissöffnungsprofil eines Vickers-Radialrisses in PZT (PIC 151) inklusive der angepassten Irwin-Parabel nach Gleichung (45).	93
Abbildung 4.13: Rissöffnungsprofile von Vickers-Radialrissen in NBT- x BT inklusive der angepassten Irwin-Parabeln nach Gleichung (45). In den vergrößerten Ausschnitten ist die maximale Abweichung der Irwin-Parabeln für die unterschiedlichen Anpassungsbereiche dargestellt.	94
Abbildung 4.14: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten intrinsischen Bruchzähigkeiten von NBT- x BT und PIC 151. Zum Vergleich sind in blau für NBT- x BT die K_{Ic}^{SCF} Werte aus Kapitel 4.4 und für PIC 151 der K_{IR}^{max} von Seo <i>et al.</i> [160] aufgetragen.	95
Abbildung 4.15: Risswiderstand als Funktion des Rissfortschritts von NBT- x BT ($x = 0,03, 0,06$ und $0,12$).....	97
Abbildung 4.16: Röntgenspektren der Bruchfläche einer NBT-0,06BT CT-Probe für die einzelnen Azimuth Sektoren: a) Überblick der Diffraktogramme mit den berechneten Reflexpositionen für eine kubische Struktur mit $d_0 = 3,89 \text{ \AA}$, b) Vergrößerter Teilausschnitt des (200)-Reflexes.	100
Abbildung 4.17: Röntgenspektren der Bruchfläche einer NBT-0,06BT CT-Probe für den Azimuth Sektor $80^\circ - 100^\circ$: a) Überblick der Diffraktogramme bei unterschiedlichem Abstand zum Probenende (Schrittgröße $\sim 1 \text{ mm}$) b) Vergrößerter Teilausschnitt des (200)-Reflexes.....	101

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Indexnotation nach Voigt.	5
Tabelle 3.1:	Steifigkeit des Messsystems bei unterschiedlichen Temperaturen.	55
Tabelle 4.1:	Charakteristische Temperaturen, Dichte und Korngröße von NBT- x BT.....	70
Tabelle 4.2:	Substitution der Kenngrößen für das Zwei-Phasen-Kompositmodell mit den messbaren und zu ermittelnden E-Moduln und Volumenanteilen.	73
Tabelle 4.3:	E-Modul und ferroelastische Materialkennwerte für ungepoltes und gepoltes NBT- x BT bei Raumtemperatur.	81
Tabelle 4.4:	E-Modul und ferroelastische Materialkennwerte für ungepoltes und gepoltes NBT-0,03BT bei unterschiedlichen Temperaturen.	83
Tabelle 4.5:	Charakteristische Werte von ausschließlich mittels CT-Versuchen ermittelten R-Kurven von bleifreien und bleihaltigen Ferroelektrika.	98



Abkürzungsverzeichnis

a	Risslänge
A	Probenoberfläche
A_1, A_2	Koeffizienten für die 3-Term-Approximation
b	Probenbreite
c	halbe Risslänge eines SCF-Oberflächenrisses
C	Kapazität, Curie-Konstante
d_0	Gitterkonstante
D_i	elektrische Flussdichte
d_{im}	Piezoelektrischer Koeffizient
d_K	lange Diagonale des Knoop-Eindrucks
E_c	Koerzitivfeldstärke
E_d	Depolarisationsfeld
E_i	elektrische Feldstärke
E_t	Transformationsfeldstärke
F_{max}	maximale Kraft beim Rissfortschritt, Bruchlast
G_c	kritische Energiefreisetzungsrate
h	Höhe der Prozesszone
H_1, H_2	Parameter für den Geometriefaktor für den SCF-Versuch
h_K	Eindrucktiefe des Knoop-Eindrucks
k_{syst}	Steifigkeit des Messsystems
K_I	Spannungsintensitätsfaktor im Modus I
K_{I0}	intrinsische Bruchzähigkeit
$K_{I,appl}$	aufgebrachter Spannungsintensitätsfaktor
$K_{I,tip}$	Spannungsintensitätsfaktor an der Risspitze
K_{Ic}	Bruchzähigkeit
K_{Ic}^{SCF}	Bruchzähigkeit der SCF-Versuche
K_{IR}	Risswiderstand
K_{IR}^{max}	Plateauwert der R-Kurve
K_μ	Beitrag des Verstärkungsmechanismus zum Risswiderstand

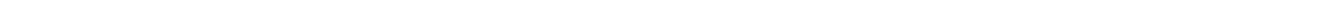
K_{μ}^{max}	maximaler Beitrag des Verstärkungsmechanismus zum Risswiderstand
l	Probenlänge
l_a	äußerer Rollenabstand
l_i	innerer Rollenabstand
$l_{stempel}$	Länge des unteren WC-Stempels
m	Gewicht der Probe
M	Parameter für den Geometriefaktor für den SCF-Versuch
M_{mkl}	elektrostriktiver Koeffizient
m_{sat}^L	Gewicht der gesättigten Probe an Luft
m_{sat}^W	Gewicht der Probe im Wasser
m_t	Gewicht der trockenen Probe an Luft
n	Brechungsindex
P_d	dipolare Polarisation
P_i	Polarisation
P_r	remanente Polarisation
P_s	spontane Polarisation
P_{sat}	Sättigungspolarisation
Q	Parameter für den Geometriefaktor für den SCF-Versuch
r	Abstand zur Rissspitze
S_{eff}	effektive Dehnung
S_m	Dehnungstensor
s_{mn}	elastische Nachgiebigkeit
S_r	remanente Dehnung
S_r^C	remanente Dehnung nach Druckbelastung
S_r^T	remanente Dehnung nach Zugbeanspruchung
$S_{r,el}$	ideale remanente Dehnung
S_s	spontane Dehnung
S_{sat}	Sättigungsdehnung
S_V	Transformationsdehnung
t	Probendicke
T^*	Temperatur ab der die E-Moduln von gepolter und ungepolter Probe übereinstimmen
T_0	Temperatur bei welcher die exponentielle Abklingfunktion beginnt
T_B	Burns Temperatur
T_C	Curie-Punkt
T_{CW}	Curie-Weiss-Temperatur

T_{F-R}	Übergangstemperatur von der ferroelektrischen in die relaxor-ferroelektrische Phase
T_m	Temperatur beim Maximum der Permittivität
T_{me}	Temperatur des breiten Minimums im E-Modul
T_{R-F}	Übergangstemperatur von der ferroelektrischen in die relaxor-ferroelektrische Phase
T_{VF}	Vogel-Fulcher Temperatur
u	halbe Rissöffnung
u_i	Verschiebungsfeld an der Risspitze
V_0	Volumenanteil der PNRs bei T_0
V_f	Volumenanteil des umgewandelten Materials in der Prozesszone
V_I	Volumenanteil der Einschlüsse
V_M	Volumenanteil der Matrix
V_{PNR}	Volumenanteil der PNRs
W	Ligamentlänge der CT-Probe
Y	Elastizitätsmodul
Y'	effektiver Elastizitätsmodul
Y_{cub}	Elastizitätsmodul der kubischen Matrix
Y_{meas}	gemessener E-Modul
Y_{tet}	Elastizitätsmodul der tetragonalen PNRs
Z	Parameter für den Geometriefaktor für den SCF-Versuch
γ	spezifische Oberflächenenergie
δ_a	absolute Dichte
δ_{ij}	Kronecker-Delta
δ_r	relative Dichte
δ_{th}	theoretische Dichte
δ_{Wasser}	Dichte von Wasser
Δl_{total}	gemessene Verschiebung inkl. Stempel
ε_0	elektrische Feldkonstante
ε'_{ij}	Realteil der Permittivität
ε''_{ij}	Imaginärteil der Permittivität
ε^r_{ij}	relative Permittivität
θ	Braggwinkel, Winkel zur Rissebene
κ_I	Kompressionsmodul der Einschlüsse
κ_{Komp}	Kompressionsmodul des Komposits

κ_M	Kompressionsmodul der Matrix
λ	exponentielle Abklingkonstante, Wellenlänge
μ_I	Schubmodul der Einschlüsse
μ_M	Schubmodul der Matrix
ν	Poissonzahl
σ_{appl}	aufgebrachte Spannung
σ_c	Koerzitivspannung
σ_m	mechanischer Spannungstensor
σ_{onset}	mechanische Spannung, bei der erstes Domänenschalten einsetzt
σ_t	Transformationsspannung
σ_{th}	Grenzwertspannung
τ	Proportionalitätskonstante
Φ	Geometriekonstante
Φ_d	Geometriefaktor an der tiefsten Stelle für den SCF-Versuch
Φ_s	Geometriefaktor an der Oberfläche für den SCF-Versuch
χ_{ij}	elektrische Suszeptibilität
Ψ_f	Korrekturfaktor für die flexurale Schwingung

AFE.....	Antiferroelektrikum, antiferroelektrisch
AFM.....	atomare Rasterkraftmikroskopie („atomic force microscopy“)
ASTM	American Society of Testing and Materials
BT.....	BaTiO ₃
BZT-BCT	(1-x)Ba(Zr _{0,2} Ti _{0,8})O ₃ -x(Ba _{0,7} Ca _{0,3})TiO ₃
COR(s)	Chemisch geordnete Region(en) („chemical ordered region(s)“)
CT.....	Kompaktzug („compact tension“)
EDZ	ebener Dehnungszustand
E-Modul.....	Elastizitätsmodul
ER.....	ergodischer Relaxor
ESZ.....	ebener Spannungszustand
FC	Abkühlvorgang unter äußerem elektrischen Feld („field cooling“)
FE.....	Ferroelektrikum, ferroelektrisch
FH.....	Aufheizvorgang unter äußerem elektrischen Feld
FWHM	Halbwertsbreite („full width at half maximum“)
IF.....	Indentiermethode zur Bestimmung der Bruchzähigkeit („indentation fracture“)

LEBM	Linear-elastische Bruchmechanik
LVDT	Differentialtransformator („linear variable differential transformer“)
MPB	Morphotrope Phasengrenze („morphotropic phase boundary“)
NBT- x BT	$(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$
NBT-KBT	$(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$
NBT-BT-KNN	$(1-x-y)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$
NMR.....	Kernspinresonanzspektroskopie („nuclear magnetic resonance“)
NR.....	nicht-ergodischer Relaxor
PFN	$\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$
PLZT	$\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{1-x/4}\text{O}_3$
PMN-PT.....	$(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$
PNR(s)	Polare Nanoregion(en)
PNZST.....	$\text{Pb}_{0,99}\text{Nb}_{0,02}[(\text{Zr}_{0,57}\text{Sn}_{0,43})_{1-y}\text{Ti}_y]_{0,98}\text{O}_3$
PZN-PT.....	$(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$
PZT	$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	Relaxor-Ferroelektrika
RFDA	Resonanzfrequenz- und Dämpfungsanalysator
R-Kurve	Risswiderstandskurve
RoHS.....	restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment
SCF	Biegeprobe mit halbrundem Oberflächenriss („surface crack in flexure“)
SENB.....	einseitig gekerbte Balkenprobe („single edge notched beam“)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
WC.....	Wolframcarbide
XRD.....	Röntgendiffraktometrie („x-ray diffraction“)
ZFC.....	Abkühlvorgang ohne äußeres elektrisches Feld („zero-field cooling“)
ZFH	Aufheizvorgang ohne äußeres elektrisches Feld („zero-field heating“)



1 Einleitung

Piezoelektrische Bauteile sind in der Lage, mechanische Energie in elektrische Energie umzuwandeln und umgekehrt. Dies ermöglicht zahlreiche Anwendungen, welche aus Anwendungssicht in fünf Produktkategorien klassifiziert werden können: Sensoren, Aktuatoren, Signalwandler, Motoren und Generatoren. Nach aktuellen Marktstudien wird der Markt für piezoelektrische Bauteile mit einer durchschnittlichen jährlichen Wachstumsrate von 4,35 % [1] bis 4,88 % [2] wachsen. Dabei wird je nach Studie ein Marktwert von insgesamt 24,92 Milliarden USD im Jahr 2023 [1] bzw. 31,88 Milliarden USD im Jahr 2022 [2] prognostiziert. Mit fortschreitender Technik wurden im Laufe der Zeit neue Anwendungsfelder erschlossen, welche sich in acht Bereiche unterteilen lassen: Industrie und Fertigung, Luft- und Raumfahrt, Verteidigung, Automobilindustrie, Medizintechnik, Informations- und Nachrichtentechnik, Verbraucherelektronik und Energiegewinnung. In aktuatorischen Anwendungen haben piezoelektrische Bauteile, vor allem durch ihre hohe Präzision, die kurzen Stellzeiten, die kompakte Bauweise, den geringen Energieverbrauch und die hohe Zuverlässigkeit, vielerorts klassische Elektromagnete abgelöst. Explizite Anwendungen piezoelektrischer Systeme sind z.B. Ultraschallmesssysteme, Ultraschallzerstäuber, Einspritzdüsen in Dieselmotoren, Beschleunigungs- und Kraftsensoren, nanometergenaue Präzisionsstellmotoren für Mikroskope, Satellitenschüsseln, Kameras und Festplattenköpfe, Fadensteuerung für Textilmaschinen, Durchflussmesser, Tonabnehmer, adaptive Schwingungsdämpfung, Druckerköpfe, Mikrofone und nicht zu letzt das Piezofeuerzeug.

Die dafür benötigten piezoelektrischen Materialien, aufgeteilt in Keramiken, Polymere und Komposite, nehmen dabei einen Marktwert von 1,17 Milliarden USD (Stand 2015) ein [3]. Dieser soll bis zum Jahr 2025 auf 1,68 Milliarden USD anwachsen. Nach dieser Studie nehmen piezoelektrische Keramiken mit 60,8 % den größten Anteil ein [3]. Dabei werden fast ausschließlich bleihaltige Keramiken, vorrangig die Piezokeramik $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), eingesetzt. Wegen seiner Toxizität ist Blei nicht biokompatibel und schädlich für Mensch und Umwelt. Besonders kritisch ist dies während der Herstellung, wo bei hohen Temperaturen Blei verdampft oder dem Auswaschen von Blei bei Kontakt mit Wasser durch Regen oder Feuchtigkeit im Boden [4]. Des Weiteren wird durch das Blei das Recycling und die Wiederaufbereitung von piezelektronischen Bauteilen erschwert. Durch das steigende Umweltbewusstsein im 21. Jahrhundert sind mehrere Richtlinien und Rechtsvorschriften in Kraft getreten [5-12], mit dem Ziel, Gefahrstoffe, darunter Blei, in elektronischen Geräten zu

minimieren. Eine der bedeutsamsten EU-Richtlinien, welche in der aktuellen Version 2011/65/EU [10] vorliegt, ist international unter dem Titel „Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment (RoHS)“ bekannt. In dieser ist die Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten geregelt. Unter anderm verbietet die RoHS-Richtlinie seit dem 1. Juli 2006 den Einsatz von Blei, doch wurden piezoelektronische Geräte aufgrund mangelnder technischer Alternativen von dieser Regelung ausgenommen. Die Ausnahmeregelung muss spätestens alle fünf Jahre neu evaluiert werden. Im letzten Expertenausschuss wurde eine Substituierung von PZT zu einem gewissen Grad als technologisch praktikabel bezeichnet [13], doch eine Verlängerung der Ausnahmeregelung um weitere fünf Jahre empfohlen. Des Weiteren wurde eine Verkürzung des Überprüfungszeitraums auf drei Jahre vorgeschlagen [13].

Ein großer Anstoß im Bereich der bleifreien Piezokeramiken entstand durch die Veröffentlichung von Saito *et al.* [14], welche erstmals einen vergleichbar hohen piezoelektrischen Koeffizienten in einer bleifreien Keramik zwischen Raumtemperatur und 160 °C verzeichneten. Seitdem ist auch das wissenschaftliche Interesse an bleifreien Piezokeramiken sehr stark angestiegen [15]. Im Laufe der Zeit kristallisierten sich auf Natrium-Bismut-Titanat (NBT) basierte Systeme als eine der vielversprechendsten Materialien heraus [16-18]. Durch die besonders hohe erzielbare Dehnung [19] eignen sich auf NBT basierte Keramiken vor allem für aktuatorische Anwendungen [20-23]. Des Weiteren sprechen ein einfacher Herstellungsprozess, eine hohe Dichte und ein hoher mechanischer Gütefaktor bei hohen Schwinggeschwindigkeiten für Anwendungen im Hochleistungsbereich [24-27]. Die weltweit erste auf NBT basierte kommerzielle Keramik wird von der PI Ceramics GmbH angeboten [28].

Um neue bleifreie Piezokeramiken in die Anwendung zu überführen, reicht es nicht aus, nur die piezoelektrischen Eigenschaften des Materials zu kennen. Für die Industrie sind vor allem auch die mechanischen Eigenschaften wie z.B. der Rissfortschritt unter statischer und zyklischer mechanischer Belastung, insbesondere bei erhöhten Temperaturen oder auch in korrosiver Atmosphäre, von großer Bedeutung. Die Kenntnis über das Rissverhalten und eventuelle Verstärkungsmechanismen sind für die Auslegung und Lebensdauerberechnung der Bauteile zwingend notwendig. Aus diesem Grund werden Wissenschaftler angehalten, verstärkt Aufmerksamkeit den mechanischen Eigenschaften zu widmen [15, 18, 29].

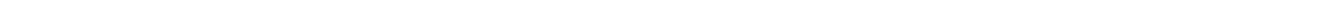
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den mechanischen Eigenschaften von $(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ (NBT- x BT) Keramiken. Dieses Mischkristallsystem gehört zu der Klasse der ferroelektrischen

Relaxoren, welche aufgrund Ihrer einzigartigen und wissenschaftlich sowie wirtschaftlich interessanten Eigenschaften zunehmend an Interesse gewonnen haben [30-32].

Während das Bruchverhalten von bleihaltigen ferroelektrischen Keramiken ausgiebig untersucht wurde [33-35] und die Ergebnisse größtenteils auch auf bleifreie ferroelektrische Systeme übertragen werden können, gilt dies nicht für ferroelektrische Relaxoren. In klassischen ferroelektrischen Keramiken wurde eine Zunahme der Bruchzähigkeit während des Rissfortschrittes beobachtet. Dieser Verstärkungsmechanismus wird durch das ferroelastische Schalten von Domänen an der Risspitze hervorgerufen. Bei weiterem Rissfortschritt wächst der Riss in diesen Bereich hinein, und die remanente Dehnung, welche durch das Schalten der Domänen erzeugt wird, sorgt für Spannungen, welche den rissöffnenden Kräften entgegenwirken.

In ferroelektrischen Relaxoren wurde gezeigt, wie durch ausreichend hohe elektrische [36, 37] oder mechanische Spannungen [38, 39] eine langreichweitige ferroelektrische Ordnung induziert werden kann. Weiterhin wurde gezeigt, wie es dabei zu einer Volumenzunahme kommt [40]. Diese Arbeit soll Aufschluss darüber geben, ob diese ferroelektrische Ordnung auch während des Risswachstums an der Risspitze induziert wird und inwieweit dies die Bruchzähigkeit beeinflusst. Um dies systematisch zu untersuchen, wurden drei Kompositionen gewählt, welche es ermöglichen sollen, ferroelektrisches und relaxor-ferroelektrisches Verhalten abzubilden. Um ein vollständiges Bild des mechanischen Verhaltens zu erhalten, wird außerdem das Verhalten des Elastizitätsmoduls und das ferroelastische Verhalten untersucht. Dabei werden Einfluss von Temperatur und Polungszustand mitberücksichtigt.

Die vorliegende Arbeit ergänzt somit die elektrische Charakterisierung von NBT-BT um eine ausgiebige mechanische Charakterisierung. Dieses Wissen soll ein übertragbares physikalisches Verständnis des mechanischen Verhaltens für andere ferroelektrische Relaxoren bieten und zeitgleich dabei helfen, der Kommerzialisierung von bleifreien ferroelektrischen Keramiken die nötigen Materialeigenschaften zu liefern.



2 Theorie und Literaturüberblick

Dieses Kapitel soll einen Überblick über die physikalischen Grundlagen von Ferroelektrika, die Besonderheiten von ferroelektrischen Relaxoren, die in dieser Arbeit untersuchte Keramik, $(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (NBT- x BT), sowie die benötigte Bruchmechanik schaffen. Dabei wird sowohl auf die Grundlagenbücher von Jaffe *et al.* [41], Lines und Glass [42], Fang und Liu [43] und Munz und Fett [44] zurückgegriffen als auch auf relevante Veröffentlichungen zu den jeweiligen Bereichen.

2.1. Notation

Aufgrund der asymmetrischen Materialeigenschaften und richtungsabhängigen Beanspruchung sind für eine ausreichende mathematische Beschreibung der elastischen, dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften Tensoren bis zum vierten Rang nötig. Die ursprüngliche Tensorschreibweise würde die Gleichungen schnell sehr groß und unübersichtlich machen. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit die Einsteinsche Summenkonvention sowie die Voigtsche Notation verwendet. Die Voigtsche Notation ist anwendbar, da aufgrund der betrachteten Kristallsymmetrien mehrere Größen der Tensoreigenschaften symmetrisch sind. Die verwendete Notation, um die Anzahl von Indizes zu verringern ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

Tabelle 2.1: Indexnotation nach Voigt.

Notation	Indizes					
Index der Tensorgröße	11	22	33	23, 32	31, 13	21, 12
Zusammengezogener Index nach Voigt	1	2	3	4	5	6

Abbildung 2.1 zeigt eine grafische Darstellung der unterschiedlichen Richtungen. Hierbei wird für gewöhnlich die 3-Achse in Polungsrichtung gelegt [41, 45].

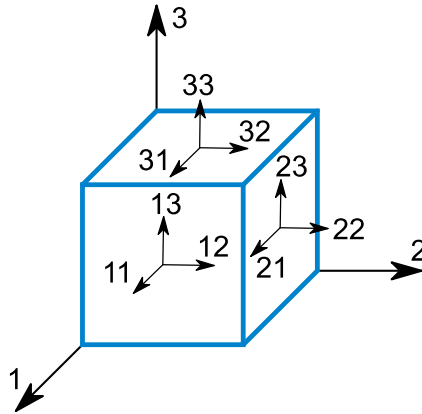


Abbildung 2.1: Darstellung der Richtungen für die Tensorschreibweise. Die Ausrichtung der 3-Achse definiert sich durch die Polungsrichtung.

Gleichung (1) demonstriert, wie die Verwendung der Voigtschen Notation hilft, die Anzahl der Indizes zu verringern. Die verwendeten Indizes können dabei folgende Werte annehmen: $i, j, k, l = 1, 2, 3$ und $m, n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$. Der hochgestellte Index kennzeichnet, welche physikalische Größe dabei Null gehalten wurde: elektrisches Feld (E), elektrische Flussdichte (D), mechanische Spannung (σ) oder Dehnung (S).

$$S_{ij} = s_{ijkl}^E \sigma_{kl} + d_{kij} E_k$$

↓ Voigtsche Notation

$$S_m = s_{mn}^E \sigma_n + d_{km} E_k$$
(1)

2.2. Grundlagen der Ferroelektrika

2.2.1. Dielektrika

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes an ein ideal dielektrisches Material gibt es keinen langreichweitigen Transport von Ladungen, sondern lediglich eine begrenzte Verschiebung. Je nach Material gibt es dabei unterschiedliche Polarisationsprozesse: Auf atomarer Ebene verschieben sich die Elektronen der einzelnen Atome relativ zum Nukleus. Bei ionischen Materialien kommt es zusätzlich zur Verschiebung der Kationen und Anionen in entgegengesetzte Richtungen. Der langreichweitigste Prozess ist die sogenannte Raumladungs- oder auch Grenzflächenpolarisation, in welcher freie Ladungsträger eine gewisse Strecke zurücklegen können bis sie von einer Phasen- oder Korngrenze gestoppt werden. Die elektrische Flussdichte (D_i) lässt sich als Summe der Polarisation (P_i) und dem Produkt der elektrischen Feldstärke des angelegten Feldes (E_i) mit der elektrischen Feldkonstante ($\epsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$) beschreiben:

$$D_i = \varepsilon_0 E_i + P_i \quad (2)$$

Während für Vakuum die Polarisierung null ist, ist diese im Fall eines linearen Dielektrikums proportional zur Feldstärke mit der elektrischen Suszeptibilität (χ_{ij}) verknüpft:

$$P_i = \chi_{ij} \varepsilon_0 E_j \quad (3)$$

Hierbei kann χ_{ij} mit der relativen Permittivität (ε_{ij}^r) des Dielektrikums und dem Kronecker-Delta (δ_{ij}) über Gleichung (4) beschrieben werden.

$$\chi_{ij} = \varepsilon_{ij}^r - \delta_{ij} \quad (4)$$

In den für diese Arbeit relevanten Materialien ist χ_{ij} in der Größenordnung von 10^3 , womit $\chi_{ij} \approx \varepsilon_{ij}^r$ gilt und die elektrische Flussdichte durch

$$D_i \approx P_i = \varepsilon_{ij}^r \varepsilon_0 E_j = \varepsilon_{ij} E_j \quad (5)$$

ausgedrückt werden kann. Hierbei ist $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^r \varepsilon_0$ die Permittivität des Dielektrikums. Bis jetzt wurde nur der Fall eines konstanten elektrischen Feldes betrachtet. Viele Anwendungen werden allerdings mit einem alternierenden elektrischen Feld betrieben. Aufgrund der Trägheit der Ladungsträger tritt die Polarisierung nicht unverzüglich beim Anlegen des elektrischen Feldes auf. Aus diesem Grund wird die Permittivität auch als komplexe Größe,

$$\varepsilon_{ij}^* = \varepsilon_{ij}' + i\varepsilon_{ij}'', \quad (6)$$

mit einem Real- (ε_{ij}') und Imaginärteil (ε_{ij}'') betrachtet.

Unter Elektrostriktion versteht man den quadratischen Zusammenhang zwischen der angelegten elektrischen Feldstärke und der Dehnung (S_m) des Dielektrikums, welcher durch die entgegengesetzte Verschiebung der Ionen hervorgerufen wird.

$$S_m = M_{mkl} E_k E_l \quad (7)$$

Hierbei ist M_{mkl} der elektrostriktive Koeffizient.

2.2.2. Piezoelektrika

Jacques und Pierre Curie [46] waren die ersten, die Piezoelektrizität im Jahre 1880 nachgewiesen haben. Die Autoren fanden den sogenannten direkten piezoelektrischen Effekt, welcher beschreibt wie beim Aufbringen einer mechanischen Spannung (σ_m) auf ein piezoelektrisches Material die elektrische Flussdichte zunimmt. Die dabei entstehenden Oberflächenladungen können abgegriffen und somit als elektrischer Strom genutzt werden. Der piezoelektrische Koeffizient (d_{im}) des Materials bestimmt dabei, wie hoch die piezoelektrischen Eigenschaften sind. Die elektrische Flussdichte lässt sich als Summe aus dem Einfluss des elektrischen Feldes und der mechanischen Spannung mit

$$D_i = d_{im}\sigma_m + \varepsilon_{ij}^{\sigma}E_j \quad (8)$$

beschreiben. Eine Besonderheit des piezoelektrischen Effektes ist dessen Umkehrbarkeit. Dies bedeutet, dass sich beim Aufbringen eines elektrischen Feldes das Material verformt. Gleichung (9) beschreibt den Zusammenhang zwischen der Dehnung und dem elektrischen Feld. Dieser Effekt wird der indirekte oder auch inverse piezoelektrische Effekt genannt. Der erste Teil der Gleichung beschreibt das Hooke'sche Gesetz, welches eine zusätzliche Dehnung durch eine aufgebrachte mechanische Spannung mit der elastischen Nachgiebigkeit (s_{mn}) verknüpft. Dabei sind die Einträge des direkten piezoelektrischen Koeffizienten numerisch identisch mit den Einträgen des indirekten piezoelektrischen Koeffizienten. Im Gegensatz zum quadratischen Zusammenhang der Elektrostriktion verhält sich die Dehnung beim indirekten piezoelektrischen Effekt linear mit dem angelegtem Feld, was somit auch zu einer negativen Dehnung führen kann.

$$S_m = s_{mn}^E\sigma_n + d_{km}E_k \quad (9)$$

Nach dem Neumannschen Prinzip muss die Symmetrie einer physikalischen Eigenschaft eines Kristalls dieselben Symmetrieelemente der Punktgruppe des Kristalls besitzen. Da die Symmetrie von d_{im} bekannt ist, schließt dies bereits 12 der 32 Punktgruppen aus. Analoge Schlussfolgerungen aus dem Neumannschen Prinzip können auch auf polykristalline Materialien angewendet werden. Hierfür wird die makroskopische Symmetrie durch die sieben Curie-Gruppen ($\infty, \infty m, \infty 2, \infty/m, \infty/mm, \infty\infty, \infty\infty m$) beschrieben. Nach den Ausschlusskriterien erlauben drei Curie-Gruppen ($\infty, \infty m, \infty 2$) Piezoelektrizität. Weder die in Frage kommenden 20 Punktgruppen, noch die drei Curie-Gruppen beinhalten ein Inversionszentrum, sind also nicht-zentrosymmetrisch. Eine gesinterte Keramik ist allerdings durch die zufällige Orientierung der Körner, unabhängig von der Symmetrie der einzelnen Körner, makroskopisch isotrop und gehört somit zu der Curie-Gruppe ∞mm . Diese kann nicht piezoelektrisch sein, was bedeutet, dass zunächst die Isotropie gebrochen werden muss. Dies lässt sich

bei Materialien, welche ferroelektrische Eigenschaften aufweisen, sehr einfach durch elektrisches Polen realisieren (siehe Kapitel 2.2.3).

2.2.3. Ferroelektrika

Ein Großteil der Terminologie zur Beschreibung von ferroelektrischen Materialien wurde aus dem Bereich des Ferromagnetismus übernommen. Ferroelektrische Materialien, auch Ferroelektrika genannt (FE), zeichnen sich durch die remanente Umkehrbarkeit der Orientierung der Polarisierung durch das Anlegen eines elektrischen Feldes aus. Dies setzt zwingend das Vorhandensein einer polaren Achse in der Kristallklasse voraus, welches 10 der 20 piezoelektrischen Punktgruppen erfüllen. Dies führt zu einem permanenten Dipolmoment, welches mit einer spontanen Dehnung (S_s) einhergeht. Aus diesem Grund sind diese zehn Punktgruppen pyroelektrisch, was bedeutet, dass sich die spontane Polarisierung (P_s) aufgrund der Änderung der Gitterabstände mit der Temperatur ändert.

Das Schalten der spontanen Polarisierung ist an keine weitere Symmetriebedingung gekoppelt, sondern dadurch bedingt, ob die Feldstärke, die für das Umschalten benötigt wird, unterhalb der Durchschlagsfestigkeit des Materials liegt. Um eine polykristalline Keramik als piezoelektrisches Material zu verwenden, muss diese ferroelektrische Eigenschaften aufweisen, damit die Isotropie durch das Anlegen eines Feldes gebrochen werden kann. Diese Prozedur, nach welcher die Keramik die Curie-Gruppe ∞m besitzt, wird als Polen bezeichnet. Nach dem Neumannschen Prinzip lässt sich somit der piezoelektrische Koeffizient auf drei unabhängige Komponenten reduzieren, wobei d_{33} der wohl am häufigste untersuchte Koeffizient ist:

$$d_{im} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

Bariumtitanat war die erste Keramik, bei der ferroelektrisches Verhalten beobachtet wurde und stellt ein ideales Beispiel dar, um jenes Verhalten vom Standpunkt der Kristall- und Mikrostruktur zu beschreiben. Oberhalb von 130 °C liegt BaTiO₃ (BT) als kubische ($Pm\bar{3}m$) Perowskitstruktur (ABO₃) vor [47, 48]. In dieser nicht-polaren und zentrosymmetrischen Struktur werden die Eckpunkte der kubischen Einheitszelle durch Ba²⁺ Kationen, der raumzentrierte Platz durch ein Ti⁴⁺ Kation und die flächenzentrierten Plätze durch O²⁻ Anionen, welche einen Oktaeder um das Ba²⁺ Ion formen, besetzt (siehe Abbildung 2.2).

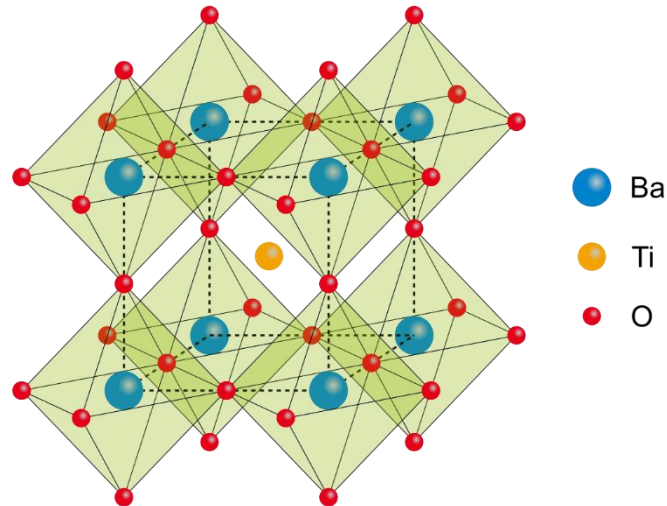


Abbildung 2.2: Perowskit-Struktur am Beispiel von BaTiO₃.

In der kubischen Phase liegen der negative und positive Ladungsschwerpunkt übereinander und das Material verhält sich paraelektrisch. In diesem Fall kann die elektrische Suszeptibilität durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden:

$$\chi_{ij} = \frac{C}{T - T_{CW}} \delta_{ij} \quad (11)$$

Hierbei entspricht C der sogenannten Curie-Konstante und T_{CW} der Curie-Weiss-Temperatur. Letztere sollte nicht mit der Phasenübergangstemperatur, auch genannt Curie-Punkt (T_C), verwechselt werden. Diese beiden Temperaturen liegen bei einem Phasenübergang erster Ordnung nahe beieinander ($T_{CW} < T_C$) und nur bei einem Übergang zweiter Ordnung gleichauf ($T_{CW} = T_C$).

Beim Abkühlen unterhalb von T_C kommt es bei BaTiO₃ zu einer Phasenumwandlung in die tetragonale Phase ($P4mm$). Dabei verschiebt sich das zuvor raumzentrierte Ti⁴⁺ Ion relativ zu den Sauerstoff Ionen in [001]-Richtung [49]. Dies führt zu einer Verschiebung der Ladungsschwerpunkte und der Ausbildung einer spontanen Polarisierung und Dehnung. Auch kann eine Verkipfung der Sauerstoff-Oktaeder zu der Abweichung von der prototypischen Perowskit-Struktur und somit einer spontanen Polarisierung der Einheitszellen führen [50].

Bei 0 °C kommt es zu einer weiteren Phasenumwandlung. Dabei verschiebt sich das Ti⁴⁺ Ion in [011]-Richtung und die Einheitszelle nimmt eine orthorhombische ($Amm2$) Struktur an. Hierbei verschiebt sich auch die Orientierung der spontanen Polarisierung und Dehnung in [011]-Richtung. Bei noch tieferen Temperaturen kommt es zu einer dritten Phasenumwandlung. Unterhalb von −90 °C ist die rhomboedrische Phase ($R3m$) stabil und weist eine spontane Polarisierung und Dehnung in [111]-Richtung auf.

2.2.3.1. Domänenstruktur und Schaltprozesse

Beim Abkühlen von der para- in die ferroelektrische Phase entstehen mindestens zwei energetisch gleichwertige Orientierungen der spontanen Polarisation. In einer Keramik entstehen dabei innerhalb der Körner mehrere Regionen, in denen die einzelnen Einheitszellen alle nach ihrer spontanen Polarisation in die gleiche kristallographische Richtung ausgerichtet sind. Diese Regionen werden ebenso wie in ferromagnetischen Materialien "Domänen" genannt. Die einheitliche Ausrichtung der Polarisation sorgt für ein lokales elektrisches Feld, das bei einer einzelnen Domäne Oberflächenladungen und somit ein Depolarisationsfeld (E_d) erzeugen würde, welches die Gesamtenergie des Systems erhöht (siehe Abbildung 2.3). Dies ist die erste Triebkraft, durch die sich mehrere Domänen bilden, die von sogenannten Domänenwänden mit einer Breite von 10 \AA bis 100 \AA [51] getrennt sind. Die zweite Triebkraft ist die Minimierung der elastischen Energie des Systems, welche durch die Ausrichtung der spontanen Dehnung erhöht wird. Zeitgleich muss Energie für die Bildung von Domänenwänden aufgebracht werden, da sich der Polarisationsvektor in einer Domänenwand von der einen Domäne zur nächsten kontinuierlich verändern und dabei energetisch ungünstige Orientierungen einnehmen muss. Die entstehende Struktur, bzw. Anzahl der Domänen stellt somit ein Minimum der Gesamtenergie des Systems dar.

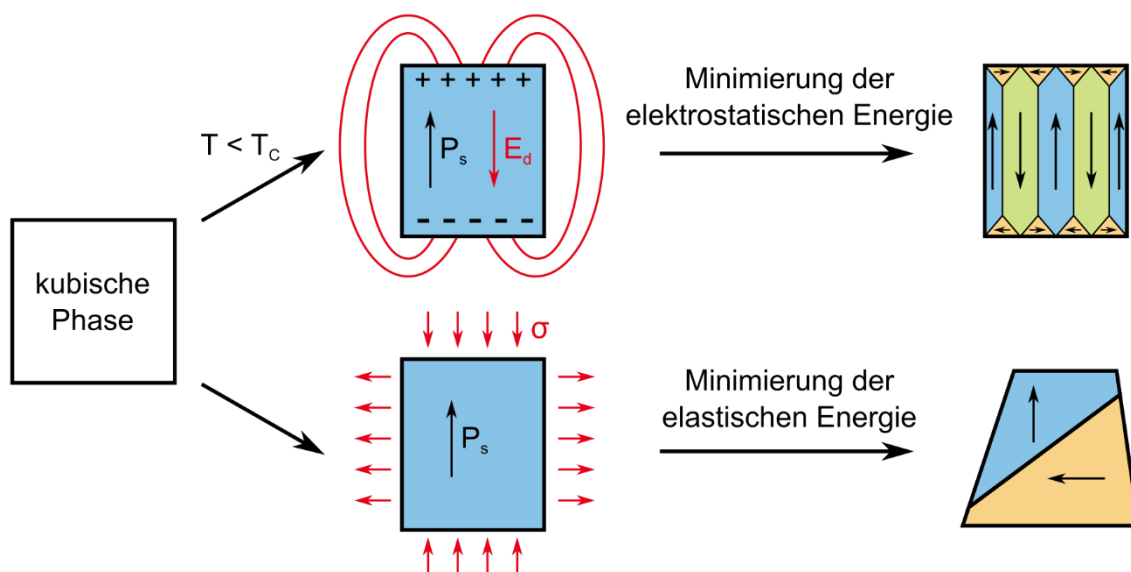


Abbildung 2.3: Entstehung von 180° und nicht- 180° Domänen unterhalb von T_c zur Minimierung der elektrostatischen und elastischen Energien.

Wenn sich die Orientierung der spontanen Polarisation/Dehnung zwischen zwei benachbarten Domänen um 180° unterscheidet, spricht man von einer 180° Domänenwand. Alle anderen Winkel werden als nicht- 180° Domänenwände bezeichnet. Diese Unterteilung ist wichtig, da zur Reduzierung

der elektrostatischen Energie beide Typen von Domänenwänden entstehen, zur Reduzierung der elastischen Energie jedoch lediglich nicht-180° Domänenwände beitragen.

Im Fall eines ferroelektrischen Perowskits mit einer tetragonalen Phase kann die spontane Polarisation sechs unterschiedliche Orientierungen einnehmen. Dies erlaubt sowohl 180° als auch 90° Domänen. In der orthorhombischen Phase kommen neben den 180° und 90° noch 60° und 120° Domänen hinzu. In der rhomboedrischen Phase sind keine 90° Domänen, jedoch 71°, 109° und 180° Domänen erlaubt.

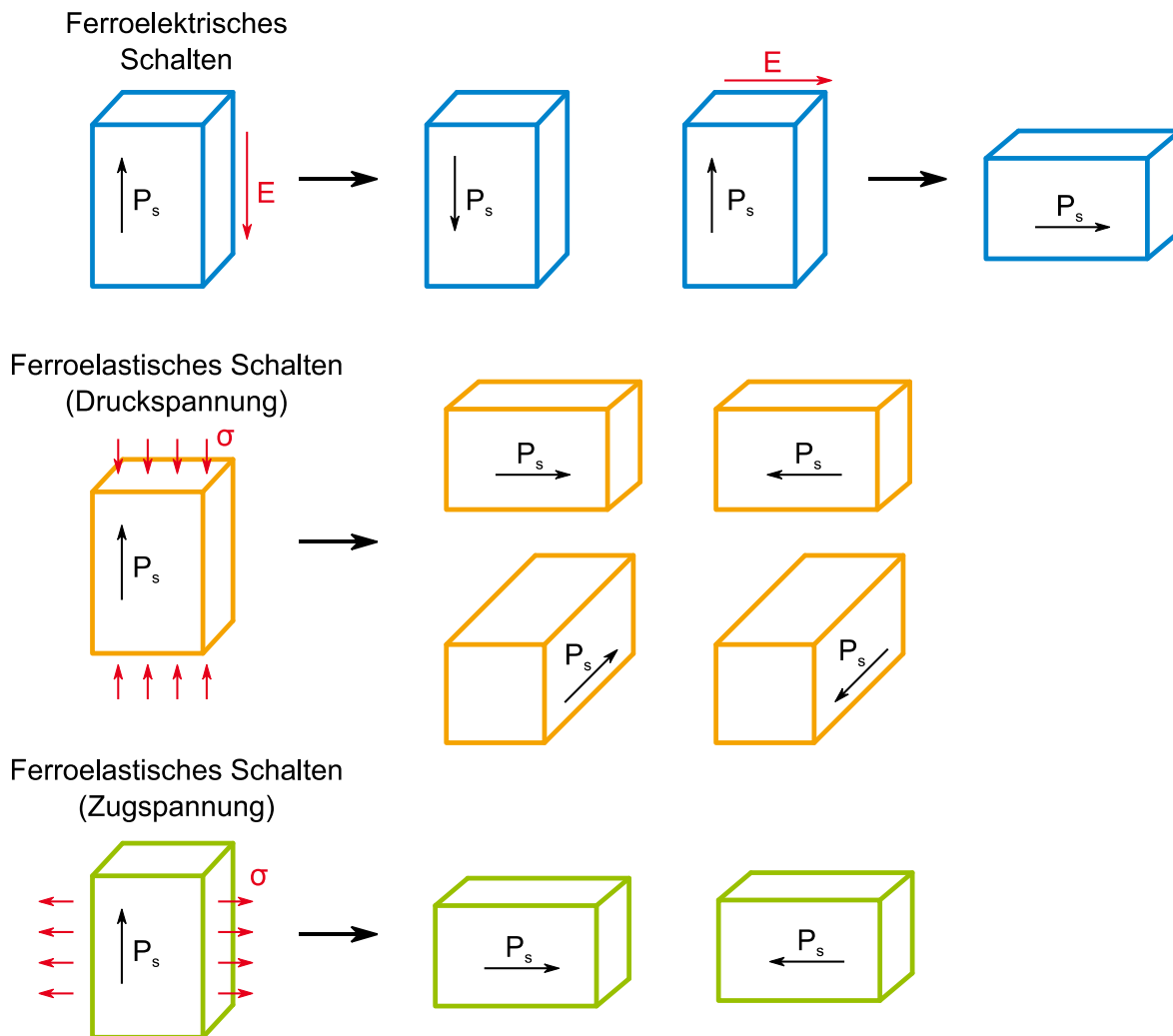


Abbildung 2.4: Ferroelektrisches 90° und 180° Domänenschalten sowie ferroelastisches 90° Domänenschalten in einem tetragonalen Ferroelektrikum. Während durch das Anlegen eines elektrischen Feldes eine einzelne Richtung bevorzugt wird, gibt es unter mechanischer Belastung mehrere energieäquivalente Ausrichtungsmöglichkeiten (nach Kamlah [52]).

Die Domänenstruktur kann durch das Anlegen eines elektrischen Feldes oder einer mechanischen Spannung verändert werden. Das dafür zugrundeliegende Verhalten kann auf atomarer Ebene erklärt werden. Wird ein elektrisches Feld an ein Ferroelektrikum angelegt, so stimmt der Polarisationsvektor der meisten Domänen nicht mit dem Vektor des angelegten Feldes überein. Wenn das angelegte Feld die Koerzitivfeldstärke übersteigt (E_c), verschieben sich die Ionen in der Einheitszelle so, dass sich

dabei der Vektor der spontanen Polarisierung zu der günstigsten der fünf möglichen Alternativen (in der tetragonalen Phase) ändert. Dieses Schaltverhalten wird auch als Domänenwandbewegung beschrieben, da hierbei energetisch günstiger gelegene Domänen auf Kosten von Domänen mit ungünstiger Polarisationsrichtung wachsen. Dabei können sowohl 180° als auch nicht- 180° Domänenwände wandern (siehe Abbildung 2.4). Das Schalten unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes wird ferroelektrisches Schalten bezeichnet.

Ähnlich dazu kann auch eine mechanische Spannung zum Ausrichten von Domänen führen. Analog zur Koerzitivfeldstärke werden beim Überschreiten der Koerzitivspannung (σ_c) nicht- 180° Domänenwandbewegungen eingeleitet. Ausschlaggebend hierfür ist der Vektor der spontanen Dehnung, welcher mit dem Polarisationsvektor überein liegt. Aus Abbildung 2.4 wird deutlich, dass bei dem sogenannten ferroelastischen Schalten, im Gegensatz zum ferroelektrischen Schalten, keine 180° Domänenwandbewegungen vorkommen, da dadurch die Energie des Systems nicht verringert werden kann. Auch werden die Unterschiede der präferierten Ausrichtungsmöglichkeiten unter Zug- und Druckbelastung aufgewiesen. Dies macht deutlich, dass es nicht möglich ist, eine Probe durch mechanische Spannungen zu polen, da mindestens zwei Richtungen energetisch äquivalent sind. Man spricht in diesem Fall von einer mechanisch texturierten Probe [53].

Die Veränderung der Domänenstruktur durch das Anlegen eines elektrischen oder mechanischen Feldes kann sich stark auf das makroskopische Verhalten (Polarisation und Dehnung) des Ferroelektrikums auswirken. Dies lässt sich am ferroelektrischen und ferroelastischen Hystereseverhalten am deutlichsten erkennen.

2.2.3.2. Ferroelektrisches Hystereseverhalten

Abbildung 2.5 zeigt das qualitative Hystereseverhalten der Polarisation und Dehnung unter bipolarer elektrischer Zyklierung. Im unpolarisierten Ausgangszustand (Punkt A) ist die Richtung der spontanen Polarisation der einzelnen Domänen statistisch verteilt. Dies hat zur Folge, dass die makroskopische Polarisation null ist. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes nimmt die Polarisation zunächst linear nach Gleichung (3) und die Dehnung quadratisch nach Gleichung (7) zu. Beim Erreichen der Koerzitivfeldstärke tritt schließlich Domänenschalten ein, was zu einem sprunghaften Anstieg der beobachteten Größen führt. Bei weiterer Zunahme der elektrischen Feldstärke (Punkt B) können keine weiteren Domänen orientiert werden und es kommt ausschließlich zur Streckung der Einheitszellen. Ab diesem Zeitpunkt kann das Verhalten als linear beschrieben werden. Wird das elektrische Feld auf null reduziert, kommt es neben der linearen Abnahme zusätzlich zu einer nicht-linearen Reduzierung von P und S . Dies ist dem, durch interne elektrische und mechanische Felder getriebenen, Zurückschalten eines gewissen Anteils der Domänen geschuldet. Die remanente Polarisation (P_r) und

Dehnung (S_r) bei $E = 0$ V (Punkt C) wird durch den Anteil der nicht zurückgeschalteten Domänen bestimmt. Die lineare Extrapolation auf $E = 0$ V würde die maximal mögliche Sättigung der Polarisation (P_{sat}) und Dehnung (S_{sat}) beschreiben, wenn alle Domänen in Feldrichtung ausgerichtet bleiben würden. Bei darauffolgender Erhöhung der elektrischen Feldstärke in die entgegengesetzte Richtung werden zunächst die Polarisationsvektoren gestaucht, was zu einer Reduzierung von P und S führt. Bei $E = -E_c$ (Punkt D) schalten die Domänen in die entgegengesetzte Richtung und es kommt zu einer negativen Polarisation, jedoch wieder zu einer positiven Dehnung. Für gewöhnlich wird bei $E = -E_c$ die Dehnung nicht ganz null, da im Vergleich zum Ausgangszustand mehr Domänen mit ihrem Polarisationsvektor parallel zum Feldvektor ausgerichtet sind. Eine weitere Erhöhung der Feldstärke in negativer Richtung führt zur Sättigung des Domänenschaltens (Punkt E) und anschließend zu $E = 0$ (Punkt F) mit $P_r(\text{Punkt F}) = -P_r(\text{Punkt C})$ und $S_r(\text{Punkt F}) = S_r(\text{Punkt C})$. Eine Erhöhung der Feldstärke in positiver Richtung schließt beide Hysteresen über die Punkte F-G-B.

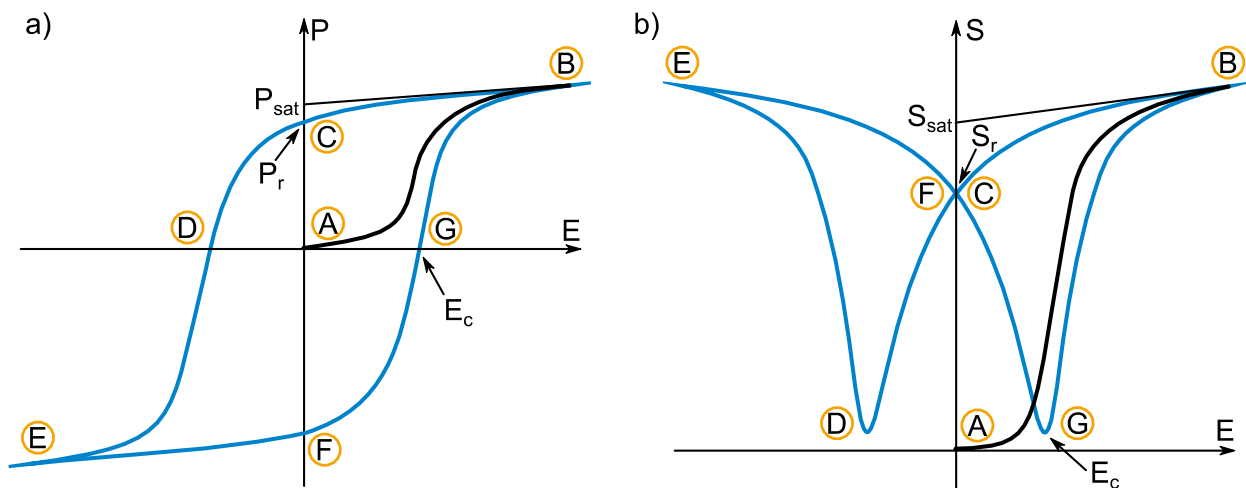


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des ferroelektrischen Hystereseverhaltens unter einem bipolaren elektrischen Feld für a) Polarisation und b) Dehnung. Die schwarzen Kurven beschreiben Neukurven aus dem ungepolten Zustand.

2.2.3.3. Ferroelastisches Hystereseverhalten

Das ferroelastische Hystereseverhalten unter Druckbelastung ist in Abbildung 2.6 dargestellt. An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass aufgrund der Konventionen Druckspannungen negativ sind. Aus mathematischer Sicht wäre eine höhere Druckspannung also die kleinere Spannung. Da diese Bezeichnung allerdings sehr unintuitiv ist, wird bei Druckversuchen sowohl die Spannung als auch die daraus resultierende Dehnung als „größer“ bezeichnet, wenn diese vom Betrag zunehmen.

Bei geringen mechanischen Belastungen kann das Materialverhalten durch das Hooke'sche Gesetz beschrieben werden (Punkt A). Analog zum ferroelektrischen Verhalten kommt es bei weiterer Erhöhung der Spannung durch nicht-180° Schaltvorgängen zur Abweichung dieses linearen Verhaltens (Punkt B). Die Schaltrate ist am Wendepunkt der Kurve am höchsten, an welchem die Koerzitivspannung definiert ist. Erste Domänenwandbewegungen werden allerdings bereits bei niedrigeren Spannungen ausgelöst, weshalb eine weitere charakteristische Spannung definiert ist (σ_{onset}). Diese ist durch den Schnittpunkt der beiden linearen Extrapolationen der beiden Bereiche definiert. Sind alle möglichen Domänenwandbewegungen abgeschlossen, verhält sich das Material gemäß des Hooke'schen Gesetzes wieder linear (Punkt C). Beim Entlasten bleibt wie bei den ferroelektrischen Hysteresen eine remanente Dehnung erhalten (Punkt D). Von der idealen remanenten Dehnung ($S_{r,el}$) spricht man, wenn es kein Domänenrückschalten geben würde und nur der linear elastische Anteil der Dehnung zurückgenommen wird.

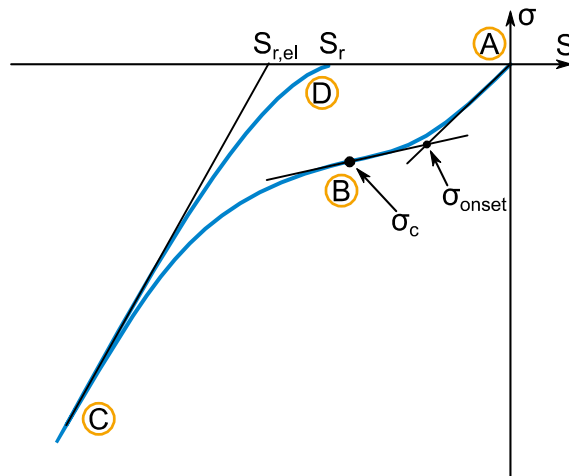


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des ferroelastischen Hystereseverhaltens unter uniaxialer Druckspannung.

Fett *et al.* [54, 55] fanden ein unsymmetrisches Deformationsverhalten von PZT unter Zug- und Druckbelastung. Fröhlich [56] zeigte für polykristallines BaTiO₃ mittels der Methode der finiten Elemente, dass die remanente Dehnung nach Zugbelastung (S_r^T) größer ist, als nach vorangegangener Druckbelastung (S_r^C). Dies wurde auf die Anzahl der schaltenden Domänen zurückgeführt. Er führte eine Proportionalitätskonstante (τ) ein, um die remanenten Dehnungen in Bezug zu setzen:

$$S_r^T = -\tau S_r^C \quad (12)$$

Für den ungepolten Zustand konnte $\tau=1,37$ ermittelt werden [52, 56].

2.3. Relaxor-Ferroelektrika

Die bis zu dieser Stelle beschriebenen Eigenschaften bezogen sich alle auf klassische Ferroelektrika. In diesem Kapitel sollen "ferroelektrische Relaxoren", auch "Relaxor-Ferroelektrika" (RF) oder kurz "Relaxoren" genannt, näher behandelt und der Unterschied zu den klassischen Ferroelektrika dargestellt werden. Spezielle Aufmerksamkeit wird dabei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen NBT-*x*BT gewidmet. Der Großteil der Informationen ist aus den Übersichtsartikeln [31, 32, 57-60] entnommen worden.

2.3.1. Unterschiede zu klassischen Ferroelektrika

Seit der Entdeckung von Smolenskii und Isupov [61] im Jahre 1954 haben Relaxoren aufgrund ihres besonderen Verhaltens das Interesse von Wissenschaftlern geweckt. Unter RF versteht man eine Unterklasse der Ferroelektrika, welche ganz spezielle Eigenschaften und Strukturen aufweisen. Bei hohen Temperaturen weisen diese, genau wie Ferroelektrika, eine nicht-polare kubische Struktur auf. Beim Abkühlen tritt der sogenannte ergodische Relaxorzustand (ER) auf, bei dem polare Nanoregionen (PNRs) mit fluktuierenden Dipolmomenten entstehen. Die Temperatur, bei der sich die ersten PNRs formen, wird Burns Temperatur (T_B) genannt [62, 63]. Es ist wichtig zu betonen, dass dieser Prozess mit keiner Änderung in der makroskopischen Kristallstruktur einhergeht, jedoch aufgrund der sich ändernden physikalischen Eigenschaften trotzdem von einem Phasenübergang gesprochen wird [30, 31].

Die Existenz der PNRs wurde durch unterschiedliche Methoden wie Neutronenstreuung [64], Raman-Spektroskopie [65, 66] und Kernspinresonanzspektroskopie [67, 68] nachgewiesen. Bei hohen Temperaturen, nahe der Burns Temperatur sind die PNRs mobil und ihr Verhalten ergodisch. Das bedeutet, dass die Polarisierung der PNRs, unabhängig voneinander, angeregt durch die thermische Energie, zwischen den energetisch äquivalenten kristallographischen Richtungen fluktuiert [69]. Somit ist die Gesamtpolarisation gleich Null, jedoch $\sum P_i^2 \neq 0$. Dies sorgt dafür, dass Materialeigenschaften, welche von P^2 abhängig sind, bereits charakteristisches Verhalten aufweisen.

Mit abnehmender Temperatur nimmt die Anzahl und Größe der PNRs stetig zu [64]. Mit dem Wachstum der PNRs nimmt auch die Interaktion zwischen den PNRs zu (Anstieg der Korrelationslänge) und sorgt dabei für ein Verlangsamen der Dynamik (siehe Abbildung 2.7).

Zwei Fälle können beim weiteren Abkühlen unterschieden werden: (i) Bei kanonischen Relaxoren wird die Dynamik so weit herabgesetzt, dass die PNRs schließlich „einfrieren“ [70]. Die Temperatur bei der dies passiert, T_{VF} , kann durch das phänomenologische Vogel-Fulcher Gesetz [71, 72] aus dem frequenzabhängigen Maximum der Permittivität bestimmt werden. Unterhalb von T_{VF} weist das

Material in diesem Fall nicht-ergodisches Verhalten auf, was auch bezeichnend für den Namen dieser Phase als nicht-ergodischer Relaxor (NR) ist [31]. Zu dem typischen Verhalten nicht-ergodischer Relaxoren zählen eine lange Relaxationszeit in Bezug auf das dielektrische Verhalten [73] und eine Abhängigkeit der Phase, je nach vorangegangener thermischer, elektrischer oder mechanischer Belastung [39, 74-76]. (ii) Bei manchen RF wird während des Abkühlens ein spontaner Übergang in die klassische FE Phase mit einhergehender Ausbildung einer langreichweitigen ferroelektrischen Domänenstruktur beobachtet. In diesem Fall spricht man von nicht-kanonischen RF. Ein Beispiel dafür ist $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT), welches ab einem PT Anteil von $x \geq 0,15$ einen spontanen Übergang oberhalb von 25°C aufweist [77-79] oder auch $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLZT) mit einer Zusammensetzung von $x = 0,12$ und $y = 0,60$ [80, 81].

Um die Eigenschaften von Relaxoren zu verdeutlichen, werden zunächst die auffälligsten Unterschiede im Verhalten zu klassischen Ferroelektrika aufgewiesen.

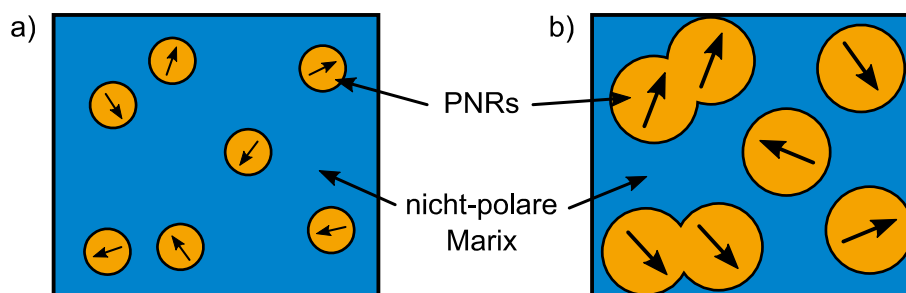


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der polaren PNRs (orange) innerhalb einer nicht-polaren Matrix (blau). a) Bei hohen Temperaturen ist die Korrelationslänge der PNRs noch klein und die PNRs unkorreliert. b) Mit sinkender Temperatur nimmt die Korrelationslänge zu und die PNRs sind nicht mehr voneinander isoliert (nach Samara [59]).

2.3.1.1. Permittivität

Für FE beschreibt der Realteil der Permittivität ein scharfes Maximum bei T_C (siehe Abbildung 2.8 a)). Bei ferroelektrischen Einkristallen beträgt die Halbwertsbreite (engl.: „full width at half maximum“, FWHM) $\sim 10^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}$ [59]. Aufgrund von stöchiometrischen Fluktuationen in polykristallinen FE ist das dielektrische Maximum etwas breiter (FWHM: $\sim 20^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C}$ [59]). Für klassische FE ist ϵ'_{ij} frequenzunabhängig und lässt sich oberhalb von T_C mit dem Curie-Weiss-Gesetz (Gleichung (11)) beschreiben. Auch RF zeigen ein Maximum in der relativen Permittivität, dessen Höhe in der Größenordnung von klassischen FE liegt, sich jedoch über einen weitaus größeren Temperaturbereich erstreckt (FWHM kann mehrere hundert $^\circ\text{C}$ betragen). Durch das diffuse Verhalten werden RF auch oft als Ferroelektrika mit einem diffusen Phasenübergang bezeichnet, auch wenn diese Umwandlung mit

keinem strukturellen Phasenübergang verbunden ist [31]. Außerdem gilt das Curie-Weiss-Gesetz erst für Temperaturen von $T > T_B$, welche einige hundert °C oberhalb des Maximums der Permittivität (T_m) liegt. Geschuldet ist dies der Ausbildung der PNRs unterhalb von T_B . Beim Abkühlen bedingt die unterschiedliche Größe sowie die zunehmende Interaktion zwischen den PNRs ein frequenzabhängiges Maximum in der Permittivität [82]. Aufgrund der unterschiedlichen Relaxationszeiten erzeugen niedrige Messfrequenzen eine höhere Permittivität und eine Verschiebung von T_m zu niedrigeren Temperaturen, da so auch die größeren PNRs noch auf das angelegte Wechselstromfeld reagieren können. Bei Temperaturen unterhalb von T_m sinkt die Permittivität aufgrund der verlangsamten Dynamik der PNRs durch die stärker werdende Korrelation und die kleiner werdende thermische Energie. In Abbildung 2.8 b) ist das Temperaturverhalten der Permittivität für einen kanonischen (durchgezogene Linien) und einen nicht-kanonischen Relaxor (gestrichelte Linien) dargestellt. Während der kanonische Relaxor auch im nicht-ergodischen Zustand ($T < T_{VF}$) seine Frequenzdispersion weiter beibehält, kann man beim nicht-kanonischen Relaxor eine abrupte Abnahme von ϵ'_{ij} und das Verschwinden der Frequenzdispersion bei der Übergangstemperatur in den ferroelektrischen Zustand (T_{R-F}) erkennen.

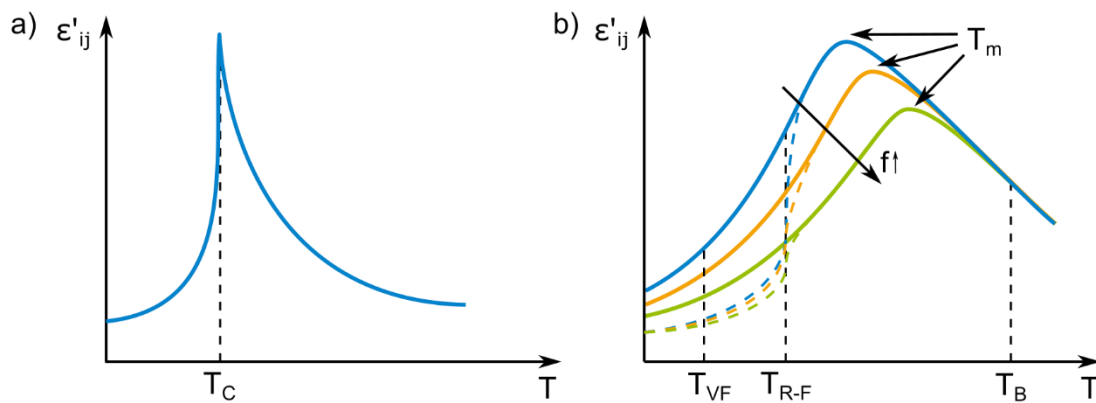


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Realteils der Permittivität als Funktion der Temperatur für a) ein klassisches Ferroelektrikum und b) für einen ferroelektrischen Relaxor. Beim Abkühlen bildet sich im Fall des RF ein frequenzdispersives Maximum und breites Maximum aus. Die Frequenzdispersion bleibt beim Abkühlen für kanonische RF (durchgezogene Linien) auch bei niedrigen Temperaturen erhalten, während für nicht-kanonische RF (gestrichelte Linien) ein spontaner Phasenübergang bei T_{R-F} auftritt.

Bis jetzt wurde ausschließlich das freie Abkühlverhalten von RF betrachtet. Abbildung 2.9 beschreibt das dielektrische Verhalten von RF mit und ohne von außen angelegtem elektrischen Feld. Das beobachtete Verhalten ist ein Resultat aus dem Verhältnis der Feldstärke, den thermischen Fluktuationen und der Stärke der dipolaren Korrelation zwischen den PNRs. Abbildung 2.9 a) zeigt den Verlauf der Permittivität eines kanonischen Relaxors ohne angelegtem Feld beim Aufheizen (engl.: "zero-field heating", ZFH) und Abkühlen (engl.: "zero-field cooling", ZFC), dessen Beschreibung bereits

aus Abbildung 2.8 b) bekannt ist. In Abbildung 2.9 b) und c) ist der Verlauf von ε'_{ij} als Funktion der Temperatur unter einem von außen angelegten elektrischen Feld dargestellt. Beim Aufheizen mit angelegtem Feld (engl.: "field heating", FH) nach vorangegangenem ZFC kann der Verlauf in vier Regionen unterteilt werden [83]. Region I kennzeichnet den Bereich in denen die PNRs eingefroren und ihre Polarisationsrichtungen statistisch verteilt sind. Unterhalb von T_{VF} ist die Energiebarriere aufgrund der niedrigen thermischen Energie zu hoch, um eine Ausrichtung der PNRs durch das angelegte Feld herbeizuführen. An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass die Energiebarriere in Region I durch Erhöhung der elektrischen Feldstärke auch hier bereits überwunden werden könnte, um eine FE Phase zu induzieren. In Region II reicht die elektrische Feldstärke, durch die kleiner werdende Energiebarriere, aus, um die PNRs auszurichten und eine langreichweitige ferroelektrische Ordnung zu induzieren. Um die benötigte Transformationsfeldstärke (E_t) zu verringern, werden RF oft bei höheren Temperaturen gepolt und unter angelegtem Feld abgekühlt. Bei weiterem Aufheizen kommt es bei der Temperatur T_{F-R} , welche den Übergang von Region II zu III kennzeichnet, zum Aufbrechen der ferroelektrischen Ordnung. Die Makrodomänen entwickeln sich wieder zu zufällig orientierten PNRs, womit der FE Zustand verloren geht und das Material wieder das Verhalten eines ER mit einhergehender Frequenzdispersion aufweist. Dieser Zustand wird bis zum Erreichen von T_B beibehalten, bei der sich auch die letzten PNRs auflösen und sich das Material fortan in der paraelektrischen Phase befindet (Region IV).

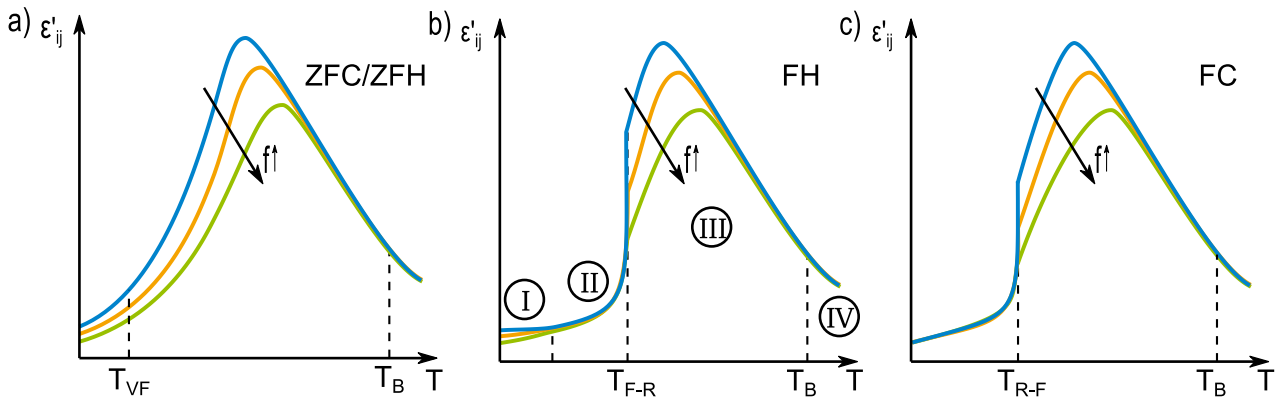


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des temperaturabhängigen dielektrischen Verhaltens von einem ergodischen Relaxor mit und ohne von außen angelegtem elektrischen Feld: a) Beim Aufheizen (ZFH) und Abkühlen (ZFC) ohne elektrischem Feld, b) beim Aufheizen unter elektrischem Feld (FH) und c) beim Abkühlen unter elektrischem Feld. In Region I reicht die elektrische Feldstärke noch nicht aus, um die FE Phase zu induzieren. In Region II verschwindet die Frequenzdispersion durch die induzierte FE Phase. T_{F-R} stellt die Übergangstemperatur dar, bei der die FE Phase zerfällt und das Material in den ER Zustand übergeht (Region III). In Region IV sind die letzten PNRs aufgelöst und das Material befindet sich in der paraelektrischen Phase (nach Xi *et al.* [83]).

Abbildung 2.9 c) zeigt das Verhalten eines RF beim Abkühlen unter angelegtem elektrischen Feld (engl.: "field cooling", FC). Dabei ähnelt der Verlauf bei hohen Temperaturen dem der FH Kurven (Abbildung 2.9 b)). Für Temperaturen unterhalb von T_{R-F} unterscheidet sich das Verhalten allerdings von dem des durch FH erzeugten Verhaltens. Bei $T < T_{R-F}$ wird die ferroelektrische Ordnung induziert und in Feldrichtung ausgerichtet. Diese bleibt auch bei weiterem Abkühlen bestehen, womit es in diesem Fall zu keinem Übergang nach Region I kommt. Befindet sich das Material unterhalb von T_{VF} , bleibt die induzierte ferroelektrische Phase auch nach dem Abschalten erhalten.

Der Einfluss des elektrischen Feldes und der Temperatur kann sehr gut an E - T -Phasendiagrammen aufgezeigt werden. Novak *et al.* [84] erstellten mittels Polarisations- und Wärmekapazitäts-Messungen das Phasendiagramm für PMN Einkristalle (siehe Abbildung 2.10). Zu dessen Konstruktion wurden Messungen bei konstanter Temperatur und variierendem elektrischen Feld (orange Linien), sowie bei konstanter elektrischer Feldstärke und variierender Temperatur (blaue Linien) durchgeführt. Dabei wurden drei Regionen ausgemacht: Bei genügend hohen Temperaturen liegt der ergodische Relaxorzustand vor, während unterhalb von T_{VF} bei geringen Feldstärken der nicht-ergodische Zustand stabil ist. Dabei wurde bei isothermen Messungen ein U-förmiger Übergang zwischen den beiden Relaxorzuständen und dem ferroelektrischen Zustand, mit einem Minimum nahe T_{VF} , beobachtet. Beim Abkühlen mit angelegtem Feld ergab sich, dass die benötigte elektrische Feldstärke zur Induktion der FE Phase unterhalb von T_{VF} wesentlich geringer ist als bei den isothermen Versuchen.

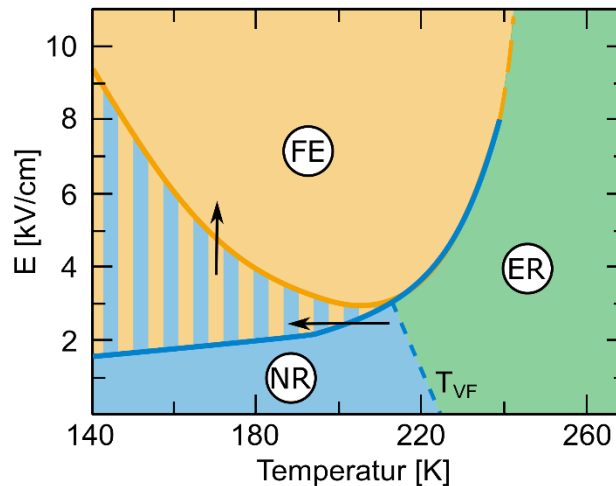


Abbildung 2.10: E - T -Phasendiagramm von PMN [100]. Die blaue durchgezogene Linie stellt die Übergangstemperatur bei konstantem elektrischen Feld vom FE in den RF Zustand dar. Letzterer wird durch die gestrichelte Linie (T_{VF}) in den NR und ER Zustand aufgeteilt. Die orange Linie wurde durch isotherme Experimente bestimmt und gibt die nötige Transformationsfeldstärke an, um die FE Phase zu induzieren (nach Novak *et al.* [84]).

2.3.1.2. Ferroelektrisches Hystereseverhalten

Im Vergleich zu klassischen FE ist das ferroelektrische Hystereseverhalten von RF im ergodischen Zustand weitaus weniger ausgeprägt (siehe Abbildung 2.11 a)). Zwar können die PNRs durch ein entsprechend großes elektrisches Feld ausgerichtet werden, womit eine hohe makroskopische Polarisation erzeugt werden kann, doch beim Entfernen des elektrischen Feldes orientieren sich die PNRs wieder in zufällige Richtungen. Dies führt dazu, dass die charakteristischen Größen wie die remanente Polarisation und Dehnung sehr gering sind und die beschriebene Hysterese meist sehr schmal ist. Wie in Abbildung 2.11 b) zu sehen, ist es auch möglich, dass durch das Anlegen des elektrischen Feldes die PNRs nicht nur ausgerichtet werden, sondern in eine langreichweitige Ordnung (RF \rightarrow FE) überführt werden. Die benötigte Feldstärke zur Transformation wird im Allgemeinen mit E_t bezeichnet. Bei ergodischen Relaxoren wird die Transformationsfeldstärke nochmal unterteilt und mit den Indizes 1 und 2 gekennzeichnet [85]. Diese beschreiben jeweils die Feldstärke, bei der die FE induziert und bei welcher sich diese beim Herabsenken der Feldstärke wieder auflöst (FE \rightarrow RF). Auch in diesem Fall sind P_r und S_r sehr gering.

Nicht-ergodische Relaxoren (siehe Abbildung 2.11 c)) dagegen können durch das Anlegen eines elektrischen Feldes irreversibel in den ferroelektrischen Zustand überführt werden. Durch das Ausbilden von einer langreichweitigen Domänenstruktur zeigen NR somit sehr ähnliche P - E -Kurven wie klassische FE. Ferroelektrische Messungen von Jo und Rödel [40] deuten darauf hin, dass die Energiebarriere zum Einleiten der Transformation höher ist, als die benötigte Energie zum Schalten der Domänen ($E_t > E_c$).

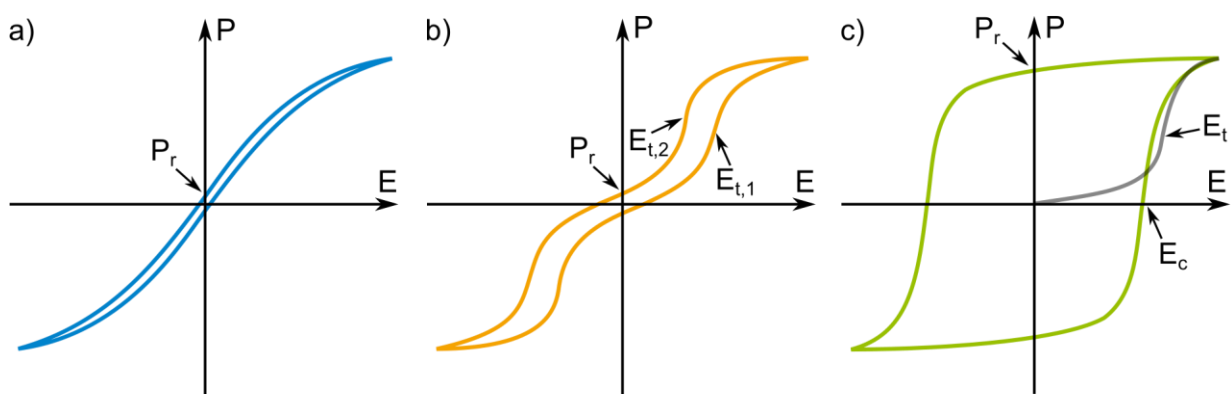


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der P - E -Hysteresen von RF: a) Ein ergodischer Relaxor ohne RF \rightarrow FE Phasenübergang, b) ein ergodischer Relaxor mit einem induzierten Phasenübergang bei $E_{t,1}$, welcher beim Reduzieren der Feldstärke bei $E_{t,2}$ wieder zurück in den ergodischen Relaxorzustand fällt und c) ein nicht-ergodischer Relaxor, welcher auch nach dem Entfernen des elektrischen Feldes eine hohe remanente Polarisation aufweist. Die graue Kurve beschreibt die Neukurve aus dem NR Zustand mit einer Transformationsfeldstärke, größer als die Koerzitivfeldstärke.

2.3.1.3. Spontane Polarisation

Eine weitere charakteristische Eigenschaft von RF ist die Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation (siehe Abbildung 2.12). In dem Fall von FE nimmt diese mit steigender Temperatur bis zu T_C ab. Hier unterscheiden sich FE mit einem Phasenübergang 1. und 2. Ordnung. Für den Fall eines Übergangs 1. Ordnung wird ein abrupter Abfall von P_s auf Null bei $T = T_C$ beobachtet. In diesem Fall ist die Curie-Weiss-Temperatur in Gleichung (11) nicht gleich T_C . Dies kann über die freie Gibbs-Energie erklärt werden, bei der für $T = T_C$ drei äquivalente Minima vorliegen. Für einen Übergang 2. Ordnung liegt dagegen bei $T = T_C$ ein breites Minimum vor. Dies führt dazu, dass P_s ohne Sprung auf Null geht und $T_C = T_{CW}$ gilt. Für RF kann auch noch oberhalb von T_m eine spontane Polarisation gemessen werden, welche theoretisch erst mit dem Auflösen der letzten PNRs bei T_B verschwindet.

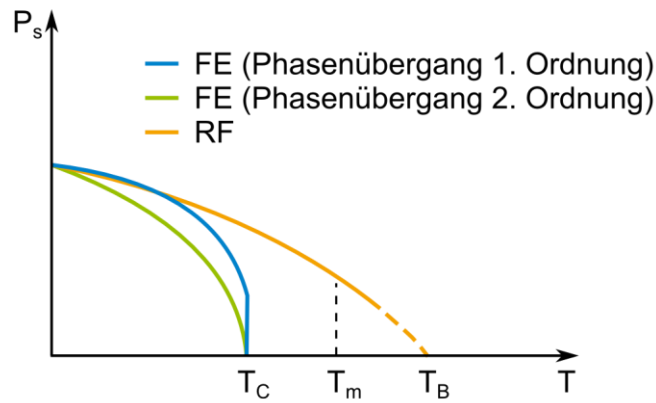


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der spontanen Polarisation als Funktion der Temperatur für ein FE mit einem Phasenübergang 1. Ordnung (blau), 2. Ordnung (grün) und ein RF (orange).

2.3.1.4. Thermische Ausdehnung und Brechungsindex

Die thermische Ausdehnung wie auch der Brechungsindex (n) sind Materialeigenschaften, die von P^2 abhängig sind. Bei klassischen FE, bei denen $P^2 = 0$ für Temperaturen oberhalb von T_C gilt, folgt der Brechungsindex einem als mit ausreichend hoher Genauigkeit annehmbaren linearen Verhalten. Unterhalb von T_C weicht das Verhalten mit zunehmender Polarisation von der linearen Extrapolation ab. Für PMN konnte gezeigt werden, dass das lineare Verhalten nicht bei T_m sondern erst bei T_B eintritt, was auf ein $P(T < T_B)^2 \neq 0$ schließen lässt (siehe Abbildung 2.13 a)) [86]. Dies ist auf eine lokale dipolare Polarisation (P_d) der PNRs zurückzuführen, welche ohne angelegtes Feld im makroskopischen Durchschnitt $\sum P_d = 0$ ergibt, aber dessen Quadrat $\sum P_d^2 \neq 0$ aufweist.

Gleiches gilt ebenfalls für die thermische Ausdehnung. Ein Festkörper dehnt sich mit zunehmender Temperatur linear aus. Für FE weicht dieses Verhalten durch den Effekt der Elektrostriktion unterhalb von T_C in Abhängigkeit von P^2 ab (siehe Abbildung 2.13 b)). Wie bereits bei dem Brechungsindex konnte diese Abweichung der Ausdehnung vom linearen Verhalten bei PMN ab T_B festgestellt werden [87].

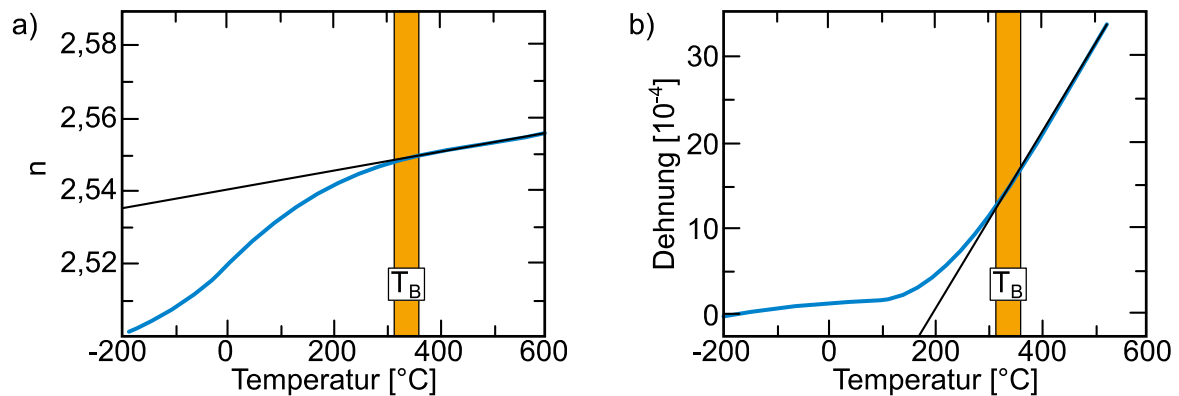


Abbildung 2.13: Temperaturabhängigkeit des a) Brechungsindex (nach Burns und Dacol [86]) und der b) thermischen Ausdehnung (nach Cross [87]) für PMN. Beide zeigen eine Abweichung des linearen Verhaltens unterhalb von T_B .

2.3.1.5. Elastizitätsmodul

Der Elastizitätsmodul (E-Modul bzw. engl.: „Young’s modulus“, Y) steht in direktem Zusammenhang mit den interatomaren Kräften, die durch das Lennard-Jones-Potential beschrieben werden [88]. Mit steigender Temperatur weist der E-Modul einer Keramik, in Abwesenheit struktureller Änderungen, ein linear abfallendes Verhalten auf [89]. Dies ist durch die Schwächung der atomaren Bindungen aufgrund der größer werdenden Gitterabstände bedingt. Kommt es zu einem Phasenübergang, wie z. B. bei einem Ferroelektrikum von der ferroelektrischen zur paraelektrischen Phase, so weist der E-Modul ein scharfes Minimum auf [90, 91].

Bei Relaxor-Ferroelektrika wurde im Gegensatz dazu ein breiter asymmetrischer Übergang, welcher erst einige hundert °C oberhalb des Minimums zum linearen Verhalten übergeht, festgestellt (siehe Abbildung 2.14) [92-97]. Viehland *et al.* [92] machten erstmals die Entstehung der PNRs in PMN unterhalb von T_B dafür verantwortlich, dass der E-Modul beim Abkühlen aus der paraelektrischen Phase vom linearen Verhalten abweicht. Über die wachsende dipolare Polarisierung der einzelnen PNRs kommt es aufgrund der Elektrostriktion zu einer nicht-isotropen Ausdehnung ($S \propto P^2$) der Einheitszellen und somit zu einer Veränderung in den elastischen Eigenschaften. Weitere Untersuchungen an PMN mittels Brillouin-Streuung [95], Ultraschall Resonanz Spektroskopie [96, 98]

und Impuls-Echo-Verfahren [97] kamen zu den gleichen Ergebnissen und Schlussfolgerungen. Untersuchungen an anderen RF, wie PLZT [94], $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PZN-PT) [93] und $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN) [97] bestätigten dieses, für RF charakteristische, Verhalten.

Salje *et al.* [99] machten für das breite Erweichen des E-Moduls die mechanisch weicheren PNRs im Verhältnis zu der steiferen kubischen Matrix verantwortlich. Dabei wurde die Wechselwirkung von weichen Gitterschwingungen (engl.: „soft mode“) ausgeschlossen, da keine charakteristische Potenzabhängigkeit gefunden wurde [99].

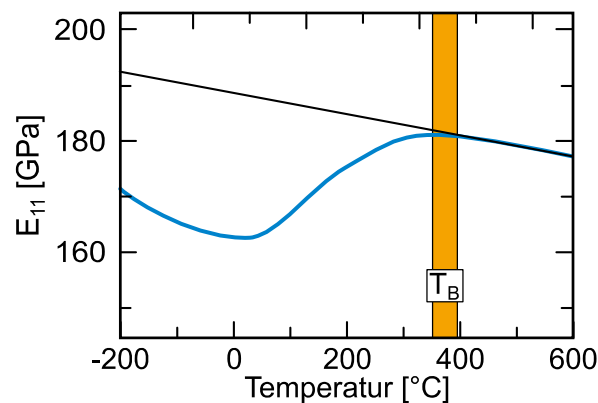


Abbildung 2.14: Temperaturabhängigkeit des E-Moduls von PMN. Unterhalb von T_B weicht das Verhalten von dem linearen Aufweichen des Materials ab (nach Lushnikov *et al.* [95]).

2.3.2. Physikalische Modelle

Im Laufe der Jahre gab es mehrere Versuche, das Verhalten von ferroelektrischen Relaxoren im Rahmen von physikalischen Modellen zu erklären. Bis heute gibt es noch kein einheitlich anerkanntes Modell, das es schafft, alle vorgefundenen Eigenschaften von RF zu beschreiben und selbst das Konzept der PNRs wird weiterhin kontrovers diskutiert [31, 100].

Smolenskii *et al.* [101, 102] erklärten die vorgefundenen Relaxoreigenschaften durch Fluktuationen in der lokalen Komposition im Material, die zu polaren Clustern in einer nichtpolaren Matrix führen. Diese wachsen mit sinkender Temperatur und besitzen keine einheitliche Curie-Temperatur, was zu einem breiten diffusen Phasenübergang führt. Da die polaren Cluster als unabhängig voneinander angenommen werden, kann das nicht-ergodische Verhalten mit diesem Modell nicht erklärt werden.

Das superparaelektrische Modell von Cross [30] baut auf den Ideen von Smolenskii *et al.* [101, 102] auf und bringt Analogien von dem superparamagnetischen Modell ein. Er beschreibt, dass die lokale Symmetrie innerhalb der polaren Regionen geringer als die globale ist und es innerhalb dieser Cluster bevorzugte Richtungen gibt. Allerdings ist die Energiebarriere, die diese Richtungen separiert, nicht

sehr groß, sodass sich aufgrund der thermischen Energien niemals, wie in klassischen FE, makroskopisch polare Domänen formen.

Ein weiteres Modell vergleicht Relaxoren mit dem Verhalten von Dipol-Gläsern (engl.: „dipolar glass model“). Viehland *et al.* [82, 103] zeigten glasiges Verhalten bei der Untersuchung des dielektrischen Signals unter Berücksichtigung der Vogel-Fulcher-Beziehung. Neu in diesem Modell ist die Berücksichtigung der Interaktion zwischen den einzelnen polaren Regionen, die mit sinkender Temperatur zunimmt. Auch das Einfrieren der Dynamik der PNRs wurde hier erstmals eingeführt. Bell [104] nutzte dieses Modell, um unter Verwendung der Landau-Ginzburg-Devonshire-Theorie die dielektrische Antwort des Materials zu beschreiben.

Auf der Grundlage von Imry und Ma [105] wurde zur gleichen Zeit das Modell der Zufallsfelder entwickelt [74, 106, 107], welches beschreibt, wie Zufallsfelder durch substitutionelle Unordnung im Material entstehen und zur Ausbildung von Nanodömanen führen. Im Idealfall sollten die Kationen B' und B'' in einer komplexen Perowskit-Struktur wie z. B. $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ ihr jeweils eigenes Untergitter besetzen und somit eine translationssymmetrische Superstruktur erzeugen. Aufgrund thermischer Energien wird diese Ordnung gestört und es kommt zu einem Austausch beider Kationen auf substitutionellen Gitterplätzen. Gemein haben alle RF, dass unterhalb von T_B die chemische Unordnung eingefroren ist. Durch die eingefrorenen Phasen-Fluktuationen ist die Unordnung allerdings nicht homogen. Es gibt Regionen im Kristall oder der Keramik, in denen eine geordnete Struktur, umgeben von der ungeordneten Matrix, vorliegt. Am Beispiel von PMN wurde die Größe dieser chemisch geordneten Regionen (engl.: „chemical ordered region(s)“, COR(s)) mithilfe von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) auf $\sim 2 \text{ nm} - 5 \text{ nm}$ bestimmt [108]. Davies und Akbas [109] entwickelten das „random-site“ Modell, welches besagt, dass innerhalb dieser CORs ein B-Untergitter durch ausschließlich B^{5+} Kationen besetzt ist, während das andere durch zufällig verteilte B^{2+} und B^{5+} Kationen in einem Verhältnis von 2:1 besetzt ist (siehe Abbildung 2.15).

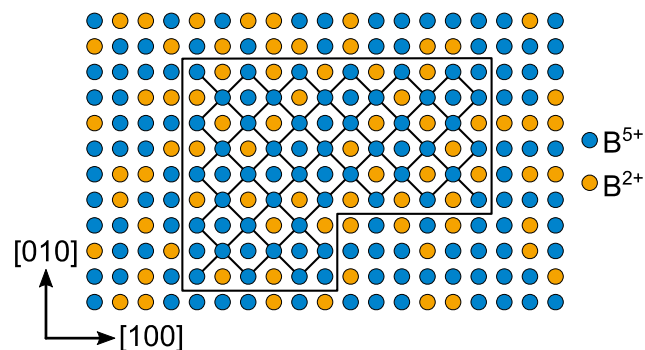


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der CORs innerhalb einer ungeordneten Matrix nach dem „random-site“ Modell am Beispiel eines $Pb(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$ Perowskits. Eines der beiden Untergitter innerhalb der COR wird durch B^{5+} Ionen besetzt, während das andere Gitter durch eine Mischung von B^{5+} und B^{2+} Ionen besetzt ist (nach Bokov und Ye [31]).

Kleinwinkelröntgenstreuung an PMN zeigte, dass die abwechselnde Besetzung der (111) Ebenen durch ausschließlich Nb^{5+} und $\text{Nb}_{2/3}^{5+}\text{Mg}_{1/3}^{2+}$ in den CORs, sowie die zufällige Verteilung der Kationen in den $\text{Nb}_{2/3}^{5+}\text{Mg}_{1/3}^{2+}$ Ebenen, eine Verschiebung der Pb^{2+} Ionen zur Folge hat [110]. Dies führt zu lokalen Polarisierungen und somit elektrischen Zufallsfeldern innerhalb des Materials [106]. Bis heute werden die Begriffe „COR“ und „PNR“ teils bedeutungsgleich verwendet, andere erklären CORs als Ursache für das Entstehen von PNRs und wiederum andere beschreiben Systeme, in denen PNRs und CORs nebeneinander koexistieren [111].

Eine andere Beschreibung des dielektrischen Verhaltens wird im sogenannten „breathing model“ [112-114] vorgestellt. Hierbei wird die Vibration der Wände der PNRs unter einem oszillierenden elektrischen Feld für das Verhalten verantwortlich gemacht.

Pirc und Blinc [115-117] kombinierten das „dipolar glass model“ mit der Beschreibung der Zufallsfelder und entwickelten das „spherical random bond-random field model“, welches ellipsoide PNRs in einer nicht polaren kubischen Matrix betrachtet.

2.4. Das bleifreie $(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ System

Bis jetzt wurde das allgemeine Verhalten von Relaxoren meist an Beispielen von PMN oder PLZT aufgezeigt und erklärt. In Anbetracht der politischen Entwicklung, bezüglich der Reglementierung von Blei in elektronischen Geräten [8, 10], wurde in den letzten Jahren vermehrt Aufmerksamkeit der Entwicklung von bleifreien ferroelektrischen Relaxoren gewidmet [118]. Dabei zeigten sich auf NBT basierte RF als eine der vielversprechendsten Alternativen [32].

2.4.1. Phasendiagramm

$(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ (NBT- x BT) wurde erstmals von Takenaka *et al.* [119] im Jahre 1991 studiert. Das vorgestellte Phasendiagramm (siehe Abbildung 2.16) wurde durch temperaturabhängige dielektrische Messungen sowie Röntgendiffraktometrie (engl.: „x-ray diffraction“, XRD) bei Raumtemperatur konstruiert. Dieses weist eine morphotrope Phasengrenze (engl.: „morphotropic phase boundary“, MPB) bei $x = 0,06 - 0,07$ auf, welche die rhomboedrische ($R3c$) von der tetragonalen ($P4mm$) ferroelektrischen Phase separiert. Das Vorhandensein einer MPB gilt für FE im Allgemeinen als wichtiges Merkmal, um hohe elektromechanische Eigenschaften zu erzielen. Takenaka *et al.* [119] machten zwei Phasentransformationen beim Aufheizen für Kompositionen $x < 0,15$ aus: (i) Einen ferroelektrischen zu antiferroelektrischen (AFE) Phasenübergang, welcher bei der MPB eine

Übergangstemperatur von etwa 120 °C aufweist und mit Änderung der Komposition stark zunimmt. (ii) Einen antiferroelektrischen zu paraelektrischen Phasenübergang, der weitgehend kompositionsunabhängig bei etwa 290 °C liegt.

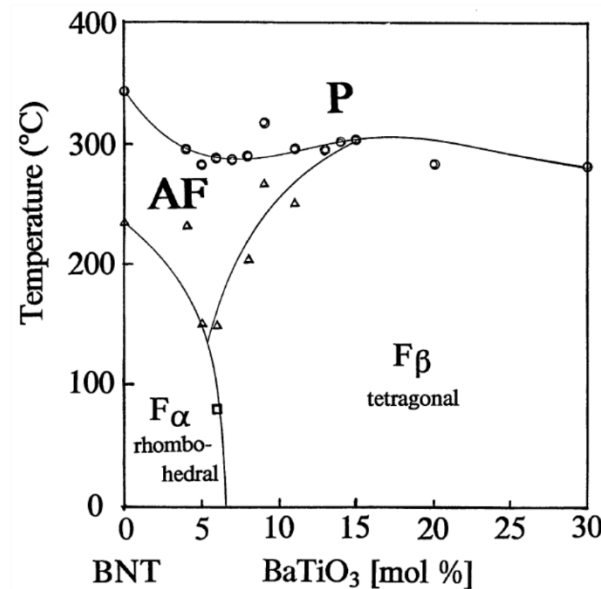


Abbildung 2.16: Das erste Phasendiagramm für NBT-*x*BT von Takenaka *et al.* [119] aus dem Jahr 1991.

Auch wenn sich viele nachfolgende Studien auf dieses Phasendiagramm berufen, gibt es mehrere Punkte, die selbiges in Frage stellen. Die Annahme einer antiferroelektrischen Phase wurde durch die Beobachtung von schmalen *P-E*-Hysteresen getroffen [119]. Nach dem Vorfinden von Nanodomänen, sowie der starken Frequenzdispersion der Permittivität geht man in dem Fall von NBT-*x*BT eher von einem RF aus [120]. Des Weiteren wurde die FE-AFE Übergangstemperatur durch das lokale Maximum im dielektrischen Verlustfaktor an gepolten Proben ermittelt. Bei ungepolten Proben mit einer Komposition nahe der MPB konnte dieses Maximum nicht gefunden werden [121, 122]. Dies weist darauf hin, dass durch das Polen eine irreversible Phasentransformation stattgefunden hat (z. B. NR → FE) und folglich das Phasendiagramm für ungepoltes NBT-*x*BT anders aussehen muss [123]. Auch die Übergangstemperatur in die paraelektrische Phase ist aus heutiger Sicht fragwürdig, da diese durch das Maximum der temperaturabhängigen Permittivität ermittelt wurde, welches bei RF keinen strukturellen Übergang darstellt und unterhalb von T_B liegt.

Inzwischen gibt es hunderte Untersuchungen an NBT-*x*BT, doch konnte bis heute weder ein Konsens bezüglich der vorliegenden Struktur im MPB Bereich noch über die Phasenübergänge gefunden werden. Die Veröffentlichungen unterscheiden sich sehr stark, je nach Herstellungsverfahren und genutzter struktureller Untersuchungsmethode [60]. Es gibt Studien, die behaupten, dass Kompositionen in der MPB eine kubische oder pseudokubische Struktur mit kleinen tetragonalen oder

rhomboedrischen Verzerrungen aufweisen [19, 123]. Andere Berichte zeigen wiederum eine einzelne Phase ($R3m$ [124], $R3c$ [125, 126]) oder berichten über ein Zwei-Phasen Modell ($P4bm + R3c$ [127], $Cc + Pm\bar{3}m$ [128], $Cc + P4bm$ [129], $R3c + Pm\bar{3}m$ [37], $Cc + R3c$ [130]). Übergreifend kann gesagt werden, dass der Großteil der Modelle eine makroskopische kubische oder fast kubische Struktur aufzeigt, während die lokale kurzreichweitige Ordnung von dieser abweichend ist. Dies passt sehr gut zu den, für RF typischen, gefundenen Eigenschaften in NBT- x BT für Kompositionen nahe der MPB.

20 Jahre nach der Publikation von Takenaka *et al.* [119] entwickelten Ma und Tan [127] auf Basis von TEM Analysen und dielektrischen Messungen ein Phasendiagramm für ungepolte NBT- x BT Keramiken (siehe Abbildung 2.17). In diesem sind mehrere drastische Unterschiede auszumachen. Die beiden ferroelektrischen Phasen oberhalb und unterhalb der MPB sind durch eine antiferroelektrische Relaxorphase ($P4bm$), in welcher polare Nanodomänen nachgewiesen wurden, voneinander getrennt. Mit steigender Temperatur treten auch Kompositionen mit $x < 0,07$ und $x > 0,10$ in diese Phase über. Dies würde bedeuten, dass hier ein nicht-kanonisches Relaxorverhalten vorliegt. Ebenso für ein Relaxorverhalten spricht, dass bei Temperaturen oberhalb von 300 °C – 350 °C ein Zwei-Phasensystem aus tetragonaler und kubischer Phase gefunden wurde. Bei noch höheren Temperaturen wird von einer kubischen Phase mit lokalen Verzerrungen gesprochen, was auf das Schrumpfen von PNRs zurückgeführt werden kann und erst oberhalb von 580 °C – 615 °C wurde eine reine kubische ($Pm\bar{3}m$) Phase gefunden. Dies kann auch als Burns-Temperatur interpretiert werden.

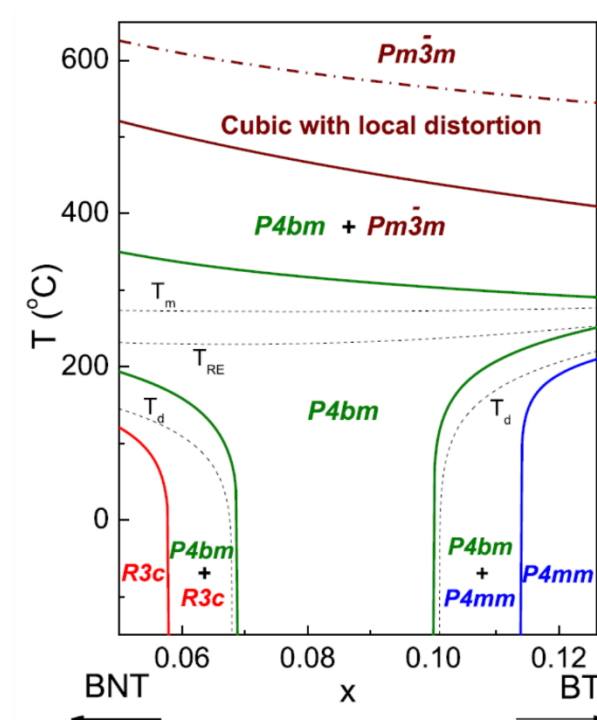


Abbildung 2.17: Phasendiagramm für NBT- x BT von Ma und Tan [127].

Inzwischen ist die Existenz von PNRs in ungepoltem NBT- x BT weitgehend unumstritten. Groszewicz *et al.* [131] zeigten mithilfe von Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: „nuclear magnetic resonance spectroscopy“, NMR), dass NBT-0,06BT auf lokaler Ebene polar und makroskopisch unpolar ist. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass im ungepolten Zustand etwa 75 % des Materials aus der polaren nicht-kubischen Struktur besteht, was auf das Vorhandensein von PNRs in einer kubischen Matrix zurückgeführt wird.

Die frequenzabhängige Permittivität als Funktion der Temperatur ist eines der maßgeblichen Merkmale für RF. Doch auch in diesem Bereich stellt NBT- x BT die Wissenschaftler bis heute vor ein nicht eindeutig geklärtes Verhalten. Zwar zeigt NBT-0,06BT im ungepolten Zustand eine ausgeprägte Frequenzdispersion bei Raumtemperatur, doch bleibt diese nicht bis zum Erreichen von T_m bestehen. Stattdessen verschwindet diese bei gleichzeitiger Ausbildung einer Schulter etwa 170 °C unterhalb von T_m (siehe Abbildung 2.18). Des Weiteren ist T_m , im Vergleich zu anderen RF, kaum frequenzabhängig [132]. Jo *et al.* [132] erklärten dieses Verhalten durch die Überlagerung von drei Prozessen. Dabei gingen die Autoren von der Koexistenz von rhomboedrischen ($R3c$) und tetragonalen ($P4bm$) PNRs innerhalb einer kubischen Matrix aus. Das dielektrische Signalverhalten beim Aufheizen ergibt sich folglich aus dem, für RF typischen, dielektrischen Relaxationsverhalten beider PNR Phasen, gefolgt von einem frequenzunabhängigen Übergang der $R3c$ PNRs zur $P4bm$ Struktur und zuletzt aus dem Relaxationsverhalten der $P4bm$ PNRs.

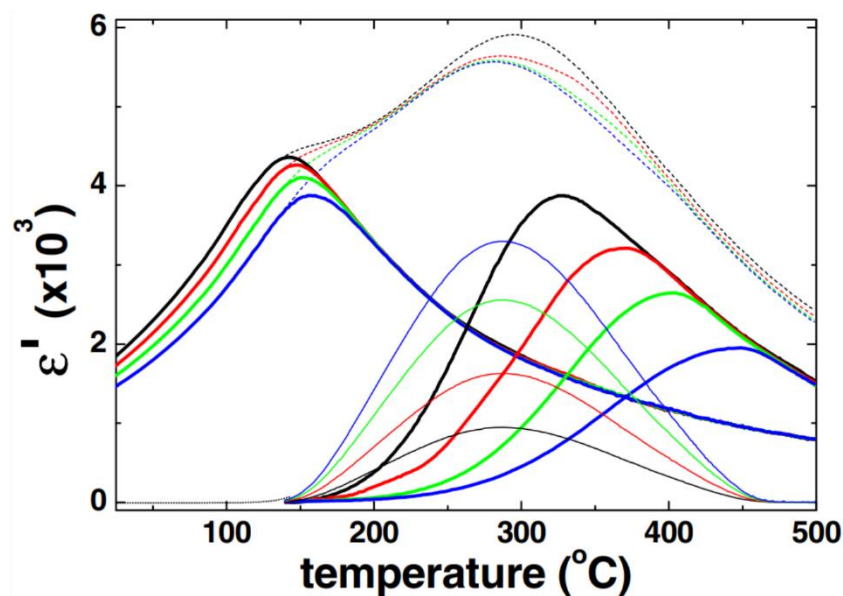


Abbildung 2.18: Dekonvolution des dielektrischen Verhaltens von einer ungepolten NBT-0,06BT Keramik durch separate Betrachtung des Relaxationsverhaltens der $R3c$ und $P4bm$ PNRs von Jo *et al.* [21].

2.4.2. Einfluss des elektrischen Feldes

Daniels *et al.* [123] fanden durch Röntgenbeugungsuntersuchungen an NBT-0,07BT Indizien für eine feldinduzierte Phasenumwandlung. Dabei wurde beim Anlegen eines elektrischen Feldes eine irreversible Umwandlung von der pseudokubischen in die tetragonale Struktur beobachtet. Begleitet wird diese Phasenumwandlung mit der Ausbildung von ferroelektrischen Domänen, welche sich überwiegend mit ihrer spontanen Polarisation parallel zur Feldrichtung ausrichten.

Eine systematische Studie in einem Bereich von $0 < x < 0,20$ wurde von Picht *et al.* [133] durchgeführt. Die Autoren zeigten, dass in der Nähe der MPB eine Mischung aus rhomboedrischer und tetragonaler Phase vorliegt. Durch das Polen der Proben wurde allerdings eine große Änderung in den (002)/(200) Intensitäten beobachtet, was auf eine feldinduzierte Umwandlung von der rhomboedrischen in die tetragonale Phase schließen lässt. Diese feldinduzierte $R3c$ zu $P4bm$ Phasenumwandlung wurde mit Hilfe von TEM und Röntgenbeugungs-Experimenten [132] sowie Neutronenbeugung [36] an NBT-0,06BT bestätigt. Dass sich dabei die kubische Matrix umwandelt, zeigten Groszewicz *et al.* [131]. Während NBT-0,06BT im ungepolten Zustand einen kubischen Anteil von 25 % aufweist, liegt dieser nach dem Polen bei etwa 2 %. Des Weiteren wurde gezeigt, dass durch ein Auslagern der Proben der Anteil wieder auf 30 % erhöht werden konnte.

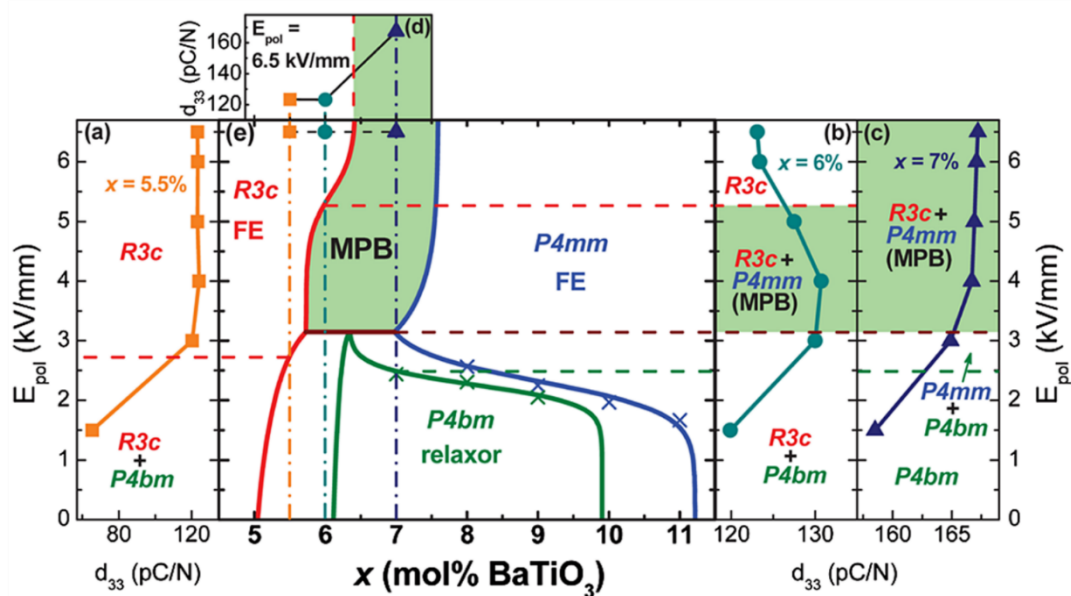


Abbildung 2.19: Piezoelektrischer Koeffizient, d_{33} , als Funktion des elektrischen Feldes für a) $x = 0,055$, b) $x = 0,06$ und c) $x = 0,07$. d) d_{33} als Funktion der Komposition bei einem elektrischen Feld von 6,5 kV/mm. e) Das E - x -Phasendiagramm für NBT- x BT von Ma *et al.* [134].

Ma *et al.* [134] kombinierten piezoelektrische Messungen mit *in situ* TEM Untersuchungen bei aufgebrachtem elektrischen Feld, um ein Phasendiagramm in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke und Komposition zu erstellen (siehe Abbildung 2.19). Im Fall von NBT-0,06BT und NBT-0,07BT zeigten die Autoren, wie durch das Aufbringen eines elektrischen Feldes die Komposition von einer $P4bm + R3c$ in eine $P4mm + R3c$ Mischung übergeht. Dabei beobachteten die Autoren erhöhte d_{33} Werte von bis zu 167 pC/N. Weitere Untersuchungen deuteten darauf hin, dass bei einer weiteren Erhöhung der Feldstärke auf 6 kV/mm die MPB zerstört werden kann und NBT-0,06BT ausschließlich eine rhomboedrische $R3c$ Struktur aufweist.

Auch der Mechanismus des feldinduzierten Phasenübergangs ist noch nicht vollständig geklärt. Es wird davon ausgegangen, dass die PNRs mit zunehmender Feldstärke wachsen und sich entsprechend der Feldrichtung orientieren [135]. Für den eigentlichen Prozess der Ausbildung der langreichweitigen ferroelektrischen Phase gibt es jedoch unterschiedliche Modelle [136, 137].

2.4.3. Einfluss von mechanischer Spannung

Neben einem feldinduzierten Phasenübergang haben Garg *et al.* [37] einen sehr ähnlichen strukturellen Übergang in von Hand gemahlenem und damit mechanischen Spannungen ausgesetztem NBT- x BT ($x = 0,05, 0,065$ und $0,07$) Pulver gefunden.

Schader *et al.* [39, 138] haben sich intensiver mit dem spannungsinduzierten Übergang in NBT-0,06BT beschäftigt. Dafür wurden zylindrische polykristalline Proben uniaxial auf Druck belastet und sowohl *in situ* Röntgenbeugungsversuche als auch temperaturabhängige dielektrische Messungen durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass NBT-0,06BT eine langreichweitige ferroelektrische Ordnung induzieren kann. Dabei wird von einer Texturierung der Probe gesprochen, da es bei einer uniaxialen Belastung nicht zu einer einheitlichen Ausrichtung der spontanen Polarisierung kommt, sondern zu einer Verteilung innerhalb der Ebene senkrecht zur Belastungsrichtung. Beobachtungen der relativen Permittivität als Funktion der mechanischen Spannung bei unterschiedlichen Temperaturen ergaben, dass unterhalb von 62 °C eine metastabile RF \rightarrow FE Phasenumwandlung stattfindet. Beim darauffolgenden Aufheizen konnte, wie bei elektrisch gepolten Proben, ein starker Anstieg der Permittivität und das Einsetzen der Frequenzdispersion bei T_{F-R} beobachtet werden.

Wird die Probe oberhalb von 62 °C mechanisch belastet, kommt es dagegen beim Entlasten zu einem umgekehrten FE \rightarrow RF Phasenübergang zurück in die ergodische Relaxorphase. Aus diesen Daten wurde ein σ - T -Phasendiagramm konstruiert (siehe Abbildung 2.20). Auffällig ist hier, dass, aus der ergodischen Relaxorphase kommend, die Transformationsspannung ($\sigma_{t,1}$) höher ist als die Spannung, bei der das Material zurück in die ER Phase fällt ($\sigma_{t,2}$). Dies ist charakteristisch für Übergänge erster

Ordnung, welche bereits von Sapper *et al.* [139] im Falle der elektrisch induzierten RF \rightarrow FE Phasenübergänge beschrieben wurden.

Das gleiche Verhalten wurde von Ehara *et al.* [38] in Mn dotiertem $(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ (NBT-KBT) gefunden. Hier konnte ein ähnliches σ - T -Phasendiagramm anhand von Spannungs-Dehnungs-Kurven konstruiert werden. Dabei wurde $\sigma_{t,1}$ durch den Wendepunkt, analog zu dem Verhalten von ferroelastischen Keramiken, ermittelt. Im Gegensatz zu dem ferroelastischen Hystereseverhalten kommt es bei ergodischen Relaxoren beim Entlasten zu einem zweiten Wendepunkt, bei welchem sich die FE Phase auflöst und an dem $\sigma_{t,2}$ definiert ist. Ein analoges Spannungs-Dehnungs-Verhalten wurde bereits davor für NBT-0,06BT beobachtet, doch sahen die Autoren das System damals noch nicht als ferroelektrischen Relaxor an [140].

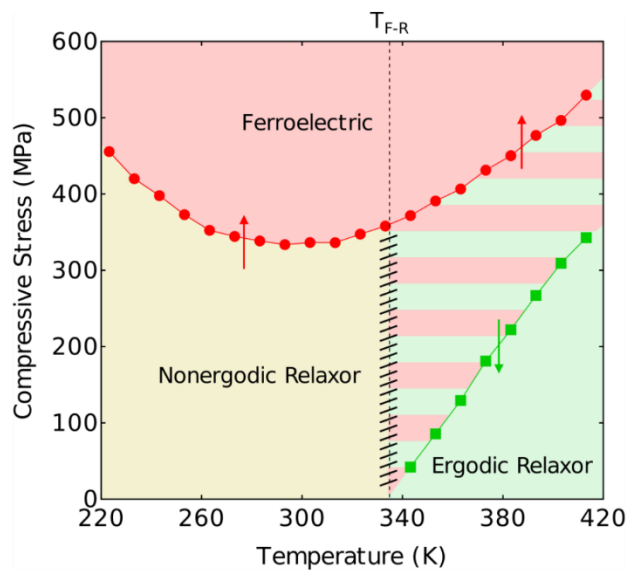


Abbildung 2.20: Das σ - T -Phasendiagramm für NBT-0,06BT von Schader *et al.* [39]. Durch isotherme Versuche wurde die Transformationsspannung, σ_t , bestimmt, die nötig ist, um die ferroelektrische Phase zu induzieren. Die Pfeile geben dabei die Belastungsrichtung an. Der schraffierte Bereich entspricht für das Belasten dem ER Zustand und für das Entlasten dem FE Zustand.

Spannungsinduzierte strukturelle Übergänge wurden ebenfalls in nicht-ergodischer NBT-0,07BT und ergodischer $0,93(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $0,06\text{BaTiO}_3$ - $0,01(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ (NBT-0,06BT-0,01KNN) Keramik mittels *in situ* Beugungsversuchen beobachtet [141]. Dabei wurde für NBT-0,07BT ein Übergang von pseudokubischer zu tetragonal/rhomboedrischer Phase bestimmt. Die Aufspaltung der entsprechenden (200) und (222) Reflexe wurde bei einer uniaxialen Druckspannung von -300 MPa beziehungsweise -370 MPa beobachtet, welche mit dem Wendepunkt in der Spannungs-Dehnungs-Kurve bei -300 MPa korreliert wurde. [141] Auch NBT-0,06BT-0,01KNN zeigte einen Übergang von einer pseudokubischen Phase in eine Phase mit niedrigerer Symmetrie bei leicht höheren Druckspannungen als NBT-0,07BT. Weiterhin wurde gezeigt, dass, analog zum feldinduzierten Phasenübergang, die Umwandlung im

nicht-ergodischen Material irreversibel und im ergodischen Material reversibel ist. Mittels Rietveldverfeinerung wurde eine remanente Volumenzunahme der Einheitszellen von bis zu 0,35 % berechnet [141]. Über eine remanente Volumenänderung wurde ebenfalls von Jo und Rödel [40] durch die Messung der axialen und radialen Dehnung bei elektrischer Zyklierung berichtet. Hierbei zeigten Kompositionen an der MPB jedoch die geringste Volumenzunahme, wobei bei BT reicheren und ärmeren Kompositionen eine remanente Volumenänderung von bis zu 0,2 % gemessen wurde.

Riemer *et al.* [142] mischten vor dem Sintern Zinkoxid Nanopulver zu unterschiedlichen mol-Anteilen in NBT-0,06BT Pulver ($\text{ZnO/NBT-0,06BT} = 0,1, 0,2, 0,3 \text{ und } 0,4$). Das gesinterte Material wurde als 3 – 0 Komposit [143] klassifiziert, in welchem ZnO Körner in einer NBT-0,06BT Matrix vorliegen. Mittels PFM und NMR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass um die ZnO Einschlüsse eine ferroelektrische Domänenstruktur in der sonst nicht-ergodischen Matrix induziert wurde. Hierfür wurden die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ZnO und NBT-0,06BT verantwortlich gemacht. Die dadurch entstehenden mechanischen Eigenspannungen beim Abkühlen sorgen für einen spannungsinduzierten RF \rightarrow FE Phasenübergang [142].

2.5. Bruchmechanik

Die Bruchmechanik befasst sich mit dem Fortschritt von Rissen, um das makroskopische Versagen von Werkstoffen beschreiben zu können. Dafür werden das elastische und plastische Werkstoffverhalten, die Defektgeometrie und die äußeren Triebkräfte berücksichtigt, um die unterschiedlichen Bruchzähigkeiten von Festkörpern zu erklären. Keramiken brechen meistens durch instabiles Risswachstum, ausgehend von natürlichen Defekten wie Poren, Oberflächenrissen oder Einschlüssen. Dabei kann das gefundene spröde Bruchverhalten durch den niedrigen Risswiderstand erklärt werden. Die Vorhersage von Risswachstum unter definierter Belastung stellt die Basis für die Berechnung von Schadenstoleranzen und die Lebensdauer von Bauteilen dar.

2.5.1. Linear-elastische Bruchmechanik

Das Konzept der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM) basiert auf der Arbeit von Griffith [144]. Die LEBM ermöglicht die Vorhersage, ab wann es in einem Bauteil mit einem Anriss zu einer instabilen Rissausbreitung kommt. Dabei wurde die LEBM entwickelt, um das Bruchverhalten von spröden Materialien zu beschreiben und ist immer dann einsetzbar, wenn sich das Material elastisch verhält und die plastische Zone am Riss klein gegenüber der Risslänge bzw. den Bauteilabmessungen ist.

Man unterscheidet zwischen drei verschiedenen Belastungsmodi (siehe Abbildung 2.21). Im Modus I wird der Riss senkrecht zur Rissebene auf Zugspannung belastet. Im Modus II wird der Riss auf Schubspannungen parallel zur Rissrichtung in der Rissebene belastet (Längsscherung). Im Modus III wird der Riss durch eine Verschiebung der Rissflanken quer zur Rissrichtung im nichtebenen Schubspannungszustand belastet (Querschering). Modus I stellt dabei für spröde Materialien die gefährlichste Belastungsart dar und ist deshalb auch der am meisten untersuchte. Auch in dieser Arbeit wird sich im Folgenden nur noch auf Modus I bezogen.

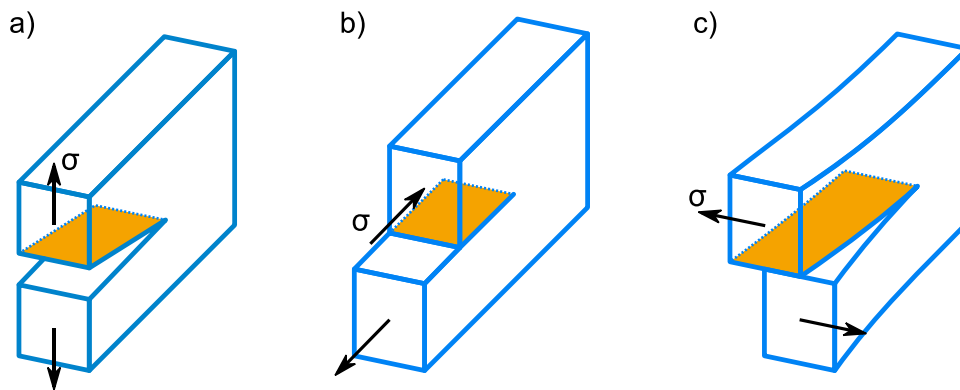


Abbildung 2.21: Die drei Rissöffnungsmodi durch äußere mechanische Belastung: a) Modus I (Zugbelastung), b) Modus II (Längsscherung) und c) Modus III (Querschering) (nach Gross und Seelig [145]).

Eines der heute wichtigsten Konzepte, welches auf der Arbeit von Griffith [144] basiert, ist das von Irwin [146] entwickelte Konzept der Spannungsintensität (K-Konzept). Innerhalb des K-Konzeptes wird das Spannungs- und Verschiebungsfeld (u_i) an der Rissspitze eines unendlich scharfen Risses durch

$$\sigma_{ij} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) \quad (13)$$

und

$$u_i = \frac{K_I}{Y'} \sqrt{\frac{8r}{\pi}} f_i(\theta) \quad (14)$$

beschrieben. Hierbei ist K_I der Spannungsintensitätsfaktor im Modus I, r der Abstand zur Rissspitze und $f_{ij}(\theta)$ und $f_i(\theta)$ dimensionslose winkelabhängige Funktionen (siehe Abbildung 2.22). Y'

entspricht dem effektiven E-Modul, welcher sich für den ebenen Spannungszustand (ESZ) und ebenen Dehnungszustand (EDZ) nach

$$Y' = \begin{cases} Y & | \text{ESZ} \\ Y/(1 - \nu^2) & | \text{EDZ} \end{cases} \quad (15)$$

ergibt. Dabei ist ν die Poissonzahl. Gleichung (13) und (14) gelten nicht für sehr kleine r , da die Spannungen ins Unendliche streben würden, was kein Material aushalten würde. Auch für sehr große Abstände zur Risspitze sind diese Gleichungen nicht mehr gültig. Aus Gleichung (14) kann für $\theta = \pm\pi$ eine parabelförmige Rissöffnung entlang der Rissflanken ausgemacht werden. $K_{I,appl}$ ist der aufgebrachte Spannungsintensitätsfaktor, der nach Gleichung (16) von der aufgebrachten Spannung (σ_{appl}), der Länge des Risses (a) und dessen Geometrie abhängig ist. Der Index „I“ steht hierbei für den Belastungsmodus I.

$$K_{I,appl} = \sigma_{appl} \Phi \sqrt{a} \quad (16)$$

Die dimensionslose Geometriekonstante (Φ) hängt von dem Verhältnis aus Risslänge zur charakteristischen Probengeometrie ab.

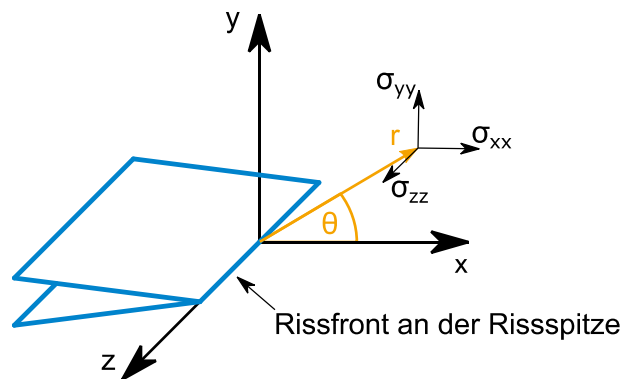


Abbildung 2.22: Koordinatensystem für das Risspitzen Spannungsfeld.

Es kommt zum Risswachstum, wenn der Spannungsintensitätsfaktor an der Risspitze $K_{I,tip}$ gleich der materialintrinsischen Bruchzähigkeit (K_{I0}) wird:

$$K_{I,appl} = K_{I,tip} = K_{I0} \quad (17)$$

Dieser kritische Spannungsintensitätsfaktor wird auch als Bruchzähigkeit (K_{Ic}) bezeichnet. Diese ist in einem ideal spröden Material unabhängig von der Risslänge. In diesem Fall spricht man von einer flachen Risswiderstandskurve (R-Kurve). K_{I0} kann über die Energiefreisetzungsrate abgeschätzt werden. Dafür wird die spezifische Oberflächenenergie (γ) nach

$$\gamma = \frac{Yd_0}{\pi^2} \quad (18)$$

betrachtet [145]. Hierbei entspricht d_0 dem Gitterabstand. Für ein Risswachstum in Abwesenheit jeglicher anderer energiedispersiver Vorgänge entspricht die kritische Energiefreisetzungsrate (G_c) der zweifachen Oberflächenenergie. Irwin [146] verband G mit dem Spannungsintensitätsfaktor über

$$K = \sqrt{Y'G}, \quad (19)$$

womit für den EDZ die intrinsische Bruchzähigkeit als

$$K_{I0} = \frac{Y}{\pi} \sqrt{\frac{2d_0}{1-\nu^2}}, \quad (20)$$

geschrieben werden kann.

2.5.2. Risswiderstandskurven

In vielen Keramiken kann eine Erhöhung des Widerstandes gegenüber Rissausbreitung als Funktion der Risslänge beobachtet werden. Der oder die aktiven Verstärkungsmechanismen sorgen dafür, dass der Spannungsintensitätsfaktor an der Rissspitze durch den risslängenabhängigen Anteil der Verstärkungsmechanismen (K_μ) reduziert wird:

$$K_{I,tip}(\Delta a) = K_{I,appl}(\Delta a) - K_\mu(\Delta a) \quad (21)$$

Dies bedeutet, dass das Bruchkriterium nicht mehr durch einen einzelnen konstanten K_{Ic} Wert beschrieben werden kann. Stattdessen wird der risslängenabhängige Risswiderstand (K_{IR}) eingeführt, welcher sich aus der Summe der intrinsischen Bruchzähigkeit und K_μ ergibt [147]:

$$K_{IR}(\Delta a) = K_{I0} + K_\mu(\Delta a) \quad (22)$$

Für instabiles Risswachstum müssen die beiden Kriterien

$$K_{I,appl} = K_{IR} \quad (23)$$

und

$$\frac{dK_{I,appl}}{da} > \frac{dK_{IR}}{da} \quad (24)$$

erfüllt sein. Ist nur die erste Bedingung (Gleichung (23)) erfüllt, so tritt stabiles Risswachstum ein. Dies bedeutet, dass ein Wachstum des Risses durch die stärkere Zunahme des Risswiderstandes gegenüber dem aufgetragenen Intensitätsfaktor automatisch gestoppt wird. Abbildung 2.23 zeigt schematisch eine R-Kurve mit ansteigendem K_{IR} (blau) und die Funktionen für $K_{I,appl}$ bei unterschiedlichen angelegten Spannungen (orange). Hier wird deutlich, dass für die geringste Spannung der angelegte Spannungsintensitätsfaktor für die Ausgangsrisslänge $K_{I,appl}(a_i)$ kleiner als K_{I0} ist und somit kein Risswachstum stattfindet. Für die mittlere Spannung sind die Kriterien für stabiles Risswachstum erfüllt. Würde die Spannung nun langsam erhöht werden, würde der Riss schrittweise wachsen. Bei Erreichen der höchsten dargestellten Spannung würde ein katastrophales Brechen der Probe stattfinden. Der Plateau- oder auch Maximalwert der R-Kurve wird mit K_{IR}^{max} bezeichnet und analog dazu auch der dazugehörige Anteil der Verstärkung K_{μ}^{max} .

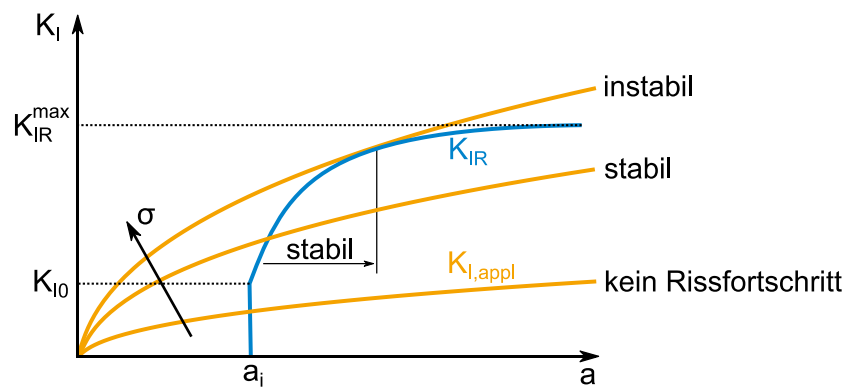


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung einer R-Kurve (blau) für einen Riss mit einer Anfangsrisslänge, a_i . Der aufgetragene Spannungsintensitätsfaktor ist für drei unterschiedliche Spannungen eingezeichnet. Für die kleinste Belastung tritt kein Risswachstum auf, da $K_{I,appl} < K_{IR}$ ist. Für die mittlere Belastung sind die Kriterien für stabiles Rissfortschritt erfüllt, während die höchste $K_{I,appl}$ der kritischen Spannung entspricht, bei der instabiler Rissfortschritt stattfindet (nach Munz und Fett [44]).

Die Verstärkungsmechanismen in Keramiken lassen sich in folgende drei Kategorien aufteilen:

Rissablenkung

Das Konzept der Rissablenkung basiert auf der Arbeit von Faber und Evans [148], welche zeigten, dass der Risspfad entweder durch Zweitphasen oder Korngrenzen abgelenkt werden kann. Dabei kann es zum Verkippen und Drehen der Rissfront kommen. Ein ursprünglich im Belastungsmodus I belasteter Riss wird dadurch einer Mischbeanspruchung aus allen drei Modi ausgesetzt. Dies führt zu einer Reduzierung der treibenden Kraft an der Rissspitze und somit zu einer Erhöhung des Risswiderstandes. Faber und Evans [148] konnten durch theoretische Berechnungen vorhersagen, dass die durch Rissablenkung entstehende Verstärkung unabhängig von der Partikelgröße der Zweitphase ist, jedoch von deren Form und Volumenanteil beeinflusst wird. Außerdem zeigten die Autoren, dass das Drehen der Rissfront einen stärkeren Einfluss auf die Verstärkung hat als die Verkipfung.

Rissüberbrückung

Rissüberbrückung kann unter anderem aufgrund von Rissablenkung in grobkörnigen Keramiken eintreten. Wächst der Riss nicht durch die Körner hindurch (transkristallin), sondern entlang der Korngrenzen (interkristallin), kann es bei der Rissöffnung hinter der Rissspitze zu einem Verzahnen der ausgebrochenen Körner mit der gegenüberliegenden Rissflanke kommen [149]. Dies führt zu Reibungskräften, die von der aufgebrachten Spannung zusätzlich zum Risswachstum überwunden werden müssen. Dieser Effekt ist nur in einem begrenzten Bereich hinter der Rissspitze aktiv, da sich die Rissflanken bei zunehmender Rissöffnung zu weit voneinander entfernen und der Kontakt somit verloren geht. Eine Rissüberbrückung kann ebenfalls durch Zweitphasen wie Whiskern oder Fasern entstehen, welche als Brücken dienen. Rödel [150] definierte drei unterschiedliche Kategorien von Rissüberbrückungselementen: (i) Intakte (elastische) Brücken, (ii) reibschlüssig gleitende (plastische) Brücken und (iii) mechanisch verzahnende (elastisch-plastische) Brücken.

Spannungsinduzierte Prozesszonenbildung

Durch die erhöhten Spannungen an der Rissspitze können irreversible energiedispersive Prozesse ausgelöst werden, welche eine remanente Dehnung senkrecht zu den Rissflanken aufweisen. Der Bereich, in dem dies geschieht, ist endlich und wird durch die benötigte Grenzwertspannung (engl.: „threshold stress“, σ_{th}) definiert. Bei weiterem Rissfortschritt wächst der Riss in die sogenannte Prozesszone hinein. Dort können die entstandenen Druckspannungen in der Prozesszone als Schließspannungen auf die Rissflanken wirken und somit die Rissspitze von der äußeren Belastung abschirmen. Zu den Prozesszonen-Mechanismen zählen Mikrorissbildung, Umwandlungsverstärkung und ferroelastische Verstärkung. Auf die letzten beiden soll im Folgenden näher eingegangen werden.

2.5.3. Umwandlungsverstärkung

Durch eine gezielte Zugabe von Y_2O_3 oder MgO kann die sonst nur bei höheren Temperaturen stabile tetragonale Phase in ZrO_2 auch bei Raumtemperatur erhalten bleiben [151]. Durch die Spannungsüberhöhung an der Rissspitze kommt es in dem teilstabilisierten Zirkoniumoxid zu einer spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung von der tetragonalen in die monokline Phase [152]. Die Umwandlung ist mit einer Volumenzunahme von etwa 4 % verbunden [153]. Durch die Dehnungsinkompatibilität mit dem umgebenden nicht umgewandelten tetragonalen Material kommt es in dem Bereich der Umwandlungszone zu Spannungen. Wächst der Riss in diesen Bereich hinein, wirken die Spannungen der Rissöffnung entgegen und sorgen damit für eine Zunahme von K_{IR} mit zunehmendem Risswachstum [152, 154].

McMeeking und Evans [152] und Budiansky *et al.* [155] stellten ein analytisches Modell auf, um die Umwandlungsverstärkung beschreiben zu können. Hierfür verwendeten die Autoren das Spannungsfeld nach Irwin [146], um die Höhe (h) der Prozesszone abschätzen zu können:

$$h = \frac{\sqrt{3}(1 + \nu)^2}{12\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_{th}} \right)^2 \quad (25)$$

Hierbei wird für die Grenzwertspannung, σ_{th} , die für die Umwandlung benötigte Transformationsspannung, σ_t , eingesetzt. Unter h versteht man den senkrechten Abstand von einer Rissflanke bis zum äußeren Rand der Prozesszone. McMeeking und Evans [152] zeigten weiterhin, dass sich K_μ proportional zu \sqrt{h} nach

$$K_\mu = \frac{0,22Y'V_fS_V\sqrt{h}}{1 - \nu} \quad (26)$$

verhält. Hierbei ist V_f der Volumenanteil des umgewandelten Materials innerhalb der Prozesszone und S_V die durch die Transformation entstehende freie dilatante Dehnung. Des Weiteren fanden die Autoren heraus, dass die sich daraus ergebende R-Kurve nach einem Risswachstum von etwa $\Delta a = 5h$ einen Plateauwert erreicht [152].

2.5.4. Ferroelastische Verstärkung

In ferroelastischen Materialien kann das Spannungsfeld an der Rissspitze die Koerzitivspannung überschreiten und somit zum Schalten von Domänen führen (siehe Abbildung 2.24). In einem

ungepolten FE ist die Orientierung der spontanen Dehnung der einzelnen Domänen isotrop verteilt. Kommt es nun in der Prozesszone an der Rissspitze zu ferroelastischen, das heißt nicht-180° Schaltvorgängen, so richtet sich die spontane Dehnung, nach Möglichkeiten der Kristallstruktur, möglichst senkrecht zur Rissebene aus. Dieser energiedispersive Prozess erniedrigt dabei bereits ohne Rissfortschritt das Rissspitzen Spannungsfeld. Wächst der Riss in die Prozesszone hinein, kommt es durch die Dehnungsinkompatibilität zu Schließspannungen, welche senkrecht zu den Rissflanken wirken und somit K_{IR} mit zunehmender Risslänge ansteigt [156, 157].

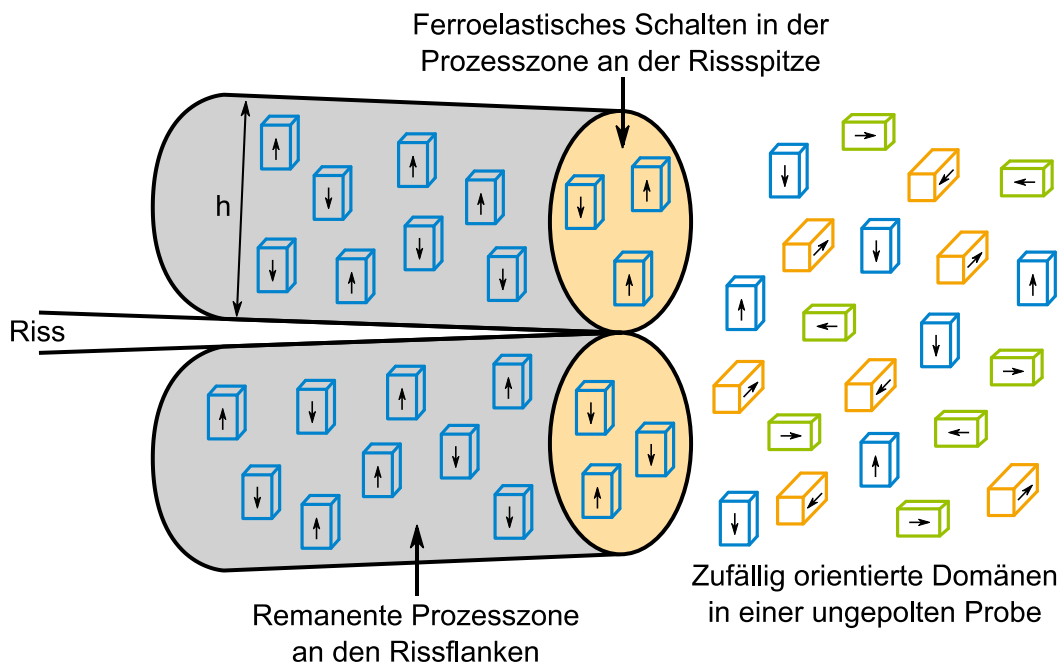


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung der Prozesszone durch ferroelastisches Schalten. Die vor der Rissspitze zufällig orientierten Domänen werden in der Prozesszone vor der Rissspitze senkrecht zur Rissebene geschaltet. Wächst der Riss in die Prozesszone hinein, wirken Schließkräfte auf die Rissflanken und es kommt zu einer Reduzierung von $K_{I,tip}$ bzw. einer Erhöhung von K_{IR} .

Obwohl der ferroelastische Schaltprozess volumenerhaltend ist, können viele Analogien zu Verstärkung durch Phasentransformation gefunden werden. Die Höhe der Prozesszone ergibt sich nach [158]

$$h = B \left(\frac{K_I}{\sigma_{th}} \right)^2 \quad (27)$$

mit den jeweiligen Vorfaktoren für den entsprechenden Belastungszustand,

$$B = \begin{cases} 1/(2\pi) & | \text{ESZ} \\ 1/(6\pi) & | \text{EDZ} \end{cases} \quad (28)$$

wobei für σ_{th} die Koerzitivspannung, σ_c , eingesetzt wird. Für das Modell wird aus theoretischer Sicht die Koerzitivspannung unter Zugbelastung benötigt. Da für ferroelektrische Keramiken jedoch angenommen werden kann, dass σ_c unter Zug- und Druckbelastung vom Betrag her gleich sind, kann in Gleichung (27) der Betrag der wesentlich einfacher bestimmbaren Koerzitivspannung unter Druckbelastung eingesetzt werden [52].

Zur Berechnung von K_μ wurde ebenfalls auf das Modell von McMeeking und Evans [152] zurück gegriffen und dieses entsprechend adaptiert [159, 160]:

$$K_\mu = \frac{0,22Y'S_{eff}\sqrt{h}}{1 - \nu} \quad (29)$$

Hierbei ist S_{eff} die effektive Dehnung, welche durch das ferroelastische Schalten erreicht werden kann. Da es nach der Abnahme der Spannungen in der Prozesszone hinter der Risspitze, analog zu dem ferroelastischen Hystereseverhalten, zum Rückschalten von einzelnen Domänen kommt, wird für S_{eff} die remanente Dehnung nach vorangegangener Zugbelastung eingesetzt ($S_{eff} = S_r^T$). Dabei wird auch gleichzeitig der Volumenanteil, V_f , welcher ursprünglich in Gleichung (26) auftaucht, mitberücksichtigt.

Die Größe der Prozesszone in ferroelektrischen Keramiken wurde bereits mit unterschiedlichen Methoden bestimmt. Die ersten Untersuchungen wurden mittels Röntgendiffraktometrie unternommen. Bei dieser Methode wird das Verhältnis der (200) zu (002) bzw. der (111) zu ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) Reflexe an der Bruchoberfläche zur Bestimmung von Domänenschaltvorgängen verwendet. Glazounov *et al.* [161] bestimmten für mit 2 % La dotiertes PZT 60/40 eine Prozesszonenhöhe von $h = 60 \mu\text{m} - 80 \mu\text{m}$. Jones *et al.* [132] berichteten von einer Prozesszonenhöhe für ferroelastisch weiches PZT von $100 \mu\text{m} - 500 \mu\text{m}$ mittels Röntgendiffraktometrie in Transmission in einer Kompaktzug-Probe (engl.: „compact tension“, CT). Hackemann und Pfeiffer [162] fanden für die kommerzielle, ferroelastisch weiche PZT PIC 151 Keramik eine Prozesszonenhöhe von etwa $300 \mu\text{m}$. Durch die Aufnahme von R-Kurven zeigten die Autoren weiterhin, dass der Plateauwert nicht erst, wie bei ZrO_2 beobachtet, bei einem Rissfortschritt der fünffachen Prozesszonenhöhe einsetzt, sondern wesentlich früher ($\Delta a = 400 \mu\text{m}$). Kounga Njiwa *et al.* [163] entwickelten eine Methode, um mithilfe von Flüssigkristallen das elastisch-plastische Spannungsfeld durch die Änderung des elektrischen Oberflächenpotentials in PZT PIC 151 darzustellen ($h = 400 \mu\text{m} - 600 \mu\text{m}$). Förderreuther *et al.* [164] bestimmten mittels des differentiellen Interferenzkontrastes für BaTiO_3 eine Prozesszonenhöhe von etwa $50 \mu\text{m}$. Zu einem

ähnlichen Ergebnis kamen Meschke *et al.* [165], die mittels atomarer Rasterkraftmikroskopie (engl.: „atomic force microscopy“, AFM) eine Prozesszone von $h = 20 \mu\text{m} - 30 \mu\text{m}$ in BaTiO_3 abbilden konnten. Durch das Schalten der Domänen senkrecht zur Rissebene kommt es zu einem Absinken der Oberfläche in der Prozesszone, welche mittels AFM gemessen werden kann. Auch Raman-Spektroskopie wurde an $\text{Pb}_{0,99}\text{Nb}_{0,02}[(\text{Zr}_{0,57}\text{Sn}_{0,43})_{1-y}\text{Ti}_y]_{0,98}\text{O}_3$ (PNZST) verwendet [133]. Dabei wurde zwischen zwei koexistierenden Prozesszonen unterschieden: Zum einen eine irreversible antiferroelektrische-ferroelektrische Phasentransformation, die ähnlich wie bei ZrO_2 mit einer Volumenzunahme verbunden ist und zum anderen die Prozesszone, in der ferroelastisches Domänenschalten auftritt. Die unterschiedlichen Prozesszonenhöhen sind sowohl auf die unterschiedlichen Materialien und die damit verbundenen Unterschiede im ferroelastischen Verhalten zurückzuführen, als auch auf die verschiedenen Probengeometrien und aufgetragenen Spannungsintensitätsfaktoren [158, 166]. Pojprapai *et al.* [167] zeigten mittels Röntgenbeugung in Transmission, dass die Prozesszone mit zunehmendem $K_{I,appl}$ größer wird.

So wie die Prozesszonengeometrie von der Koerzitivspannung abhängig ist, so spiegelt sich dieser Einfluss auch in dem gefundenen R-Kurven Verhalten wider. Während ferroelektrische Keramiken mit einer geringen Koerzitivspannung wie $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$ (BZT-BCT) [168] oder Donator-dotiertes (ferroelastisch „weiches“) PZT [160, 161] ein ausgeprägtes R-Kurven Verhalten zeigen, zeigt Akzeptor-dotiertes (ferroelastisch „hartes“) PZT fast keine Zunahme von K_{IR} während des Risswachstums [161]. Glazounov *et al.* [161] zeigten, dass das mit 2 % La dotierte, ferroelastisch weiche PZT 60/40 mit $\sigma_c = -55 \text{ MPa}$ ein $K_{\mu}^{max} = 0,56 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ aufweist, während das mit 0,7 % Ag dotierte, ferroelastisch harte PZT 45/55 ($\sigma_c = -220 \text{ MPa}$) ein $K_{\mu}^{max} = 0,1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ erreicht.

Auch die Korngröße kann einen Einfluss auf den Risswiderstand ausüben. Meschke *et al.* [156] zeigten anhand von R-Kurven in BaTiO_3 mit unterschiedlichen Korngrößen, dass in größeren Körnern die Domänenwandmobilität höher ist und somit höhere remanente Dehnungen und Risswiderstände erzielt werden können. Dieses Verhalten wurde auch in PIC 151 durch dos Santos e Lucato *et al.* [169] bestätigt, welche je nach Polarisationsrichtung ein $K_{IR}^{max} = 1,13 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} - 1,54 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ für eine Korngröße von $6,4 \mu\text{m}$ fanden, während $K_{IR}^{max} = 1,14 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} - 1,30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ für eine Korngröße von $5,2 \mu\text{m}$ gefunden wurde.

Die bereits angedeutete Abhängigkeit der Polarisationsrichtung stellt eine besonders wichtige Rolle in ferroelektrischen Keramiken dar, da in der Anwendung die meisten FE im polarisierten Zustand verwendet werden. Wird ein Material parallel zur Rissebene gepolt, stehen mehr Domänen für das ferroelastische Schalten an der Rissspitze zur Verfügung. Folglich ist ein größerer Verstärkungsmechanismus zu erwarten. Dies korreliert mit der größeren remanenten Dehnung, wenn

das Material zuvor senkrecht zur Belastungsrichtung gepolt wurde. Wird dagegen das Material senkrecht zu der Rissebene gepolt, so sind die Domänen bereits in die Richtung ausgerichtet, in welche die Schaltvorgänge in der Prozesszone führen würden. Somit wäre es theoretisch möglich, bei einer idealen vollständigen Ausrichtung und in der Abwesenheit jeglicher Rückschaltvorgänge, den ferroelastischen Verstärkungsmechanismus vollständig außer Kraft zu setzen [138]. Am einfachsten kann dies mittels Vickers-Eindrücken und dem daraus resultierenden Rissystem (engl.: „indentation fracture“, IF) nachgewiesen werden. Dieses wurde bereits für unterschiedliche Materialien nachgewiesen: BaTiO₃ [157, 170], PLZT [171] und PZT [170, 172-174]. Dabei soll an dieser Stelle angemerkt werden, dass, auch wenn die IF-Methode eine günstige, schnelle und wahrscheinlich auch für qualitative Aussagen ausreichende Methode darstellt, die Aussagekraft über die quantitative Bruchzähigkeit kontrovers diskutiert wird [175, 176]. Untersuchungen an längeren Rissen wurden von dos Santos e Lucato *et al.* [169] an CT-Proben und Fang und Yang [174] an einseitig eingekerbten Balkenproben (engl. „single edge notched beam“, SENB) unternommen. In beiden Fällen wurde die gleiche Rangfolge für den ermittelten maximalen Risswiderstand ermittelt: Parallel zur Rissfront > Parallel zur Rissausbreitungsrichtung > Senkrecht zur Rissebene.

Auch die Temperatur hat einen Einfluss auf das Risswiderstandsverhalten. Lynch [171], Mehta und Virkar [172] sowie Bermejo *et al.* [177] fanden mittels IF-Tests eine Abnahme des Risswiderstandes mit zunehmender Temperatur in bleihaltigen FE. Bermejo *et al.* [177] zeigten dabei anhand von PZT, dass oberhalb von T_c der Einfluss einer vorausgegangenen elektrischen Polung des Materials verschwindet, was die logische Konsequenz durch das Auflösen der Domänen ist. Messungen an langen Rissen wurden von Seo *et al.* [160] an PZT sowie Vögler *et al.* an BZT-BCT [168] durchgeführt. Zusätzliche ferroelastische Messungen lieferten hierbei Rückschlüsse auf die charakteristischen Größen wie S_r , $S_{r,el}$ und σ_c . So konnte gezeigt werden, dass alle drei Größen abnehmen, was auf der einen Seite zu einer größeren Prozesszone führen sollte, auf der anderen Seite aber auch zu einer geringeren Effektivität. Auch nahm der Anteil der zurückschaltenden Domänen von 50 % bei Raumtemperatur auf 90 % bei 60 °C in BZT-BCT zu. Aus den insgesamt flacher werdenden R-Kurven konnte gefolgert werden, dass die Abnahme der remanenten Dehnung und somit der Effektivität der Prozesszone einen stärkeren Einfluss als die Zunahme der Prozesszonenhöhe hat.

Das Zurückschalten der Domänen in der Prozesszone hinter der Risspitze ist ein zeitabhängiger Prozess. Dies bedeutet, dass auch die Länge der Prozesszone und somit die Schließspannungen von der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Risses abhängen [178]. Die Autoren zeigten, dass eine höhere Geschwindigkeit zu kleineren Plateauwerten und kürzeren R-Kurven führen. Auch das unterkritische Risswachstum in ferroelektrischen Keramiken wurde untersucht. Dabei berichteten Felten *et al.* [139],

dass der untere Grenzwert für Rissfortschritt bei durch die Dicke gepolten CT-Proben 35 % höher als für ungepolte Proben liegt. Dies korrelierten die Autoren mit einer Erhöhung in der intrinsischen Bruchzähigkeit, die durch die Energiedispersion in der Prozesszone vor der Rissspitze zustande kommt. Hizebry *et al.* [179] zeigten, wie sich durch Dotierung von PZT mit Nb (Donator) und K (Akzeptor) die ν - K -Kurven entsprechend verschieben. Dabei fanden die Autoren eine Verschiebung zu höheren K_I Werten für die Donator-dotierte Keramik. Unter zyklischer Belastung dagegen konnten Salz *et al.* [180] keinen Einfluss der Polung auf die ν - K -Kurve finden. Die Autoren zeigten allerdings, dass der Grenzwert für unterkritisches Risswachstum bei zyklischer Belastung kleiner ist als für statische Belastung. Oates *et al.* [181] untersuchten den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf das unterkritische Risswachstum und konnten anhand von CT-Proben zeigen, dass für die gleiche Ausbreitungsgeschwindigkeit bei einer Luftfeuchtigkeit von 0 % höhere K_I Werte vorliegen als bei 35 %.

Neben der Bestimmung der Rissspitzenbruchzähigkeit mittels R-Kurven [160, 169, 182] wurde in der Vergangenheit auch das Rissöffnungsprofil an der Rissspitze vermessen [149]. Kounga Njiwa *et al.* [183] ermittelten mit dieser Methode für PZT PIC 151 ein $K_{I0} = 0,70 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} - 0,85 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Fett *et al.* [184] bestimmten damit die Schließspannungen im gleichen Material in der Nähe der Rissspitze auf 14 MPa bis 20 MPa.

Über die Bruchmechanik von ferroelektrischen Relaxoren wurde bisher nur sehr wenig veröffentlicht. Die meisten Veröffentlichungen finden sich für PLZT, wobei hierbei kaum auf die Charakteristik der Relaxoren eingegangen wird. Lynch *et al.* [171] untersuchten zwar mittels IF-Methode eine Komposition von PLZT, welche bei Raumtemperatur im ergodischen Zustand vorliegt, doch fokussierten die Autoren ihre Arbeit auf den Einfluss der unterschiedlichen Korngrößen und die vorgefundene Mikrorissbildung. Bei ihrem Vergleich zwischen der FE Komposition und der RF Komposition wurden generell nur sehr geringe Unterschiede ausgemacht. Chen *et al.* [185] untersuchten ebenfalls zwei PLZT Kompositionen. Dabei wurden Biegestäbchen mittels Knoop-Eindruck mit einem scharfen Oberflächenriss versehen und anschließend im Biegeversuch gebrochen (engl.: “surface crack in flexure”, SCF). Die ferroelektrische Komposition zeigt eine R-Kurve, die von $0,4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ auf $1,2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ansteigt. Die im Relaxorzustand vorliegende Komposition zeigte eine flache R-Kurve von $0,6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} - 0,8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ohne Verstärkung. Des Weiteren konnten durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) Aufnahmen an der Bruchoberfläche ein transgranularer Bereich, in dem der Riss stabil gewachsen ist und ein intergranulares Risswachstum im instabilen kritischen Bereich ausgemacht werden. Oates *et al.* [186] fanden für PZN-0,045PT Einkristalle ein sehr geringes R-Kurven Verhalten mit einem Risswiderstand, je nach Kristallorientierung von $0,4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} -$

0,6 MPa $\sqrt{\text{m}}$. Dabei zeigte die [110] Ebene den geringsten Risswiderstand. Des Weiteren berechneten die Autoren anhand von Rissöffnungsprofilen von IF-Rissen eine Rissspitzenbruchzähigkeit von 0,49 MPa $\sqrt{\text{m}}$ – 0,53 MPa $\sqrt{\text{m}}$ [186]. Ebenfalls an PZN-PT Einkristallen schätzten Zeng *et al.* [187] die Bruchzähigkeit, mittels IF-Methode, auf $K_{IC} = 0,36 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ab. Nach Wissen des Autors existiert nur eine Publikation über die Bruchzähigkeit von NBT-*x*BT. Efe *et al.* [188] untersuchten NBT-0,055BT mittels IF-Methode und ermittelten einen Risswiderstand je nach Eindruckslast von 1,25 MPa $\sqrt{\text{m}}$ – 1,50 MPa $\sqrt{\text{m}}$ im ungepolten Zustand, 1,75 MPa $\sqrt{\text{m}}$ – 2,25 MPa $\sqrt{\text{m}}$ für einen Riss parallel zur Polungsrichtung und 1,1 MPa $\sqrt{\text{m}}$ für einen Riss mit einer Rissebene senkrecht zur Polungsrichtung.

Im Laufe der Zeit wurden zahlreiche Modelle entwickelt, um das Bruchverhalten von Ferroelektrika unter mechanischer und elektrischer Beanspruchung zu beschreiben. Ein Großteil der Modelle basieren auf der Arbeit von McMeeking und Evans [152] und Budiansky *et al.* [155]. Yang und Zhu [189] beschrieben die Form der Prozesszone und die einhergehende Verstärkung durch diskrete Schaltvorgänge in der Ebene senkrecht zur Rissfront („in-plane“) unter einem unipolaren elektrischen Feld. Zhu und Yang [190] verwendeten das gleiche Modell, um das Risswachstum unter einem alternierenden elektrischen Feld zu beschreiben. Yang *et al.* [191] modifizierten den Ansatz, um auch Schaltvorgänge, kommend von außerhalb dieser Ebene („out-of-plane“), zu berücksichtigen. Dabei benutzten die Autoren, ebenso wie Reece und Guiu [192, 193] die Kriterien für ferroelektrisches und -elastisches Schalten von Hwang *et al.* [194]. Das Modell von Reece und Gui [192, 193] ergibt selbst für die besten Bedingungen nur eine maximale Erhöhung des Risswiderstandes durch ferroelastisches Schalten von 10 %. Alle bis jetzt vorgestellten Modelle gehen von einem vollständigen Schalten in der Prozesszone aus, solange die nötige Spannung bzw. Feldstärke erreicht wird. Auch wird der Prozess als vollständig irreversibel angenommen. Aus den Arbeiten von Huber *et al.* [195], Kamlah [52] und Landis [196] kann allerdings abgeleitet werden, dass das Schalten von Domänen über einen breiten Spannungsbereich stattfindet und von kinematischen Beschränkungen und Gleichgewichtsbeschränkungen behindert wird. Außerdem schalten einige Domänen nach dem Entfernen der äußeren Triebkraft wieder zurück. Landis [159, 197] entwickelte ein phänomenologisches Modell zur ferroelastischen Verstärkung, welches nicht auf theoretischen Schaltkriterien beruht, sondern die charakteristischen Größen des experimentell ermittelten ferroelastischen und ferroelektrischen Materialverhaltens einbezieht. Dieses Modell wurde später von Wang und Landis [198] ebenfalls für den „out-of-plane“ Fall modifiziert. Das Modell ergibt, dass der Risswiderstand eines parallel zur Rissfront gepolten Materials vergleichbar mit einem ungepolten Material ist. Dies wird vor allem auf die mechanischen Beschränkungen durch den EDZ zurückgeführt.

Kreher [199] entwickelte ein von McMeeking und Evans [152] unabhängiges Modell, welches auf einer reinen Energiebetrachtung beruht. Dabei wird die zur Verfügung gestellte Energie durch die

Belastung und die Summe der benötigten Energien für das Schalten der Domänen, der gespeicherten Energie in der Prozesszone durch remanente Eigenspannungen sowie die Oberflächenenergie zur Schaffung der Bruchflächen gegenüber gestellt.

3 Experimentelle Methoden

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von NBT- x BT Keramiken wurden drei Kompositionen gewählt, um unterschiedliche Bereiche des Phasendiagramms abzudecken: $x = 0,03$, $0,06$ und $0,12$. NBT- $0,03$ BT und NBT- $0,12$ BT als nicht-kanonische Relaxoren besitzen bei Raumtemperatur eine langreichweitige ferroelektrische Ordnung. Unterschiede zeigen die Kompositionen in der vorliegenden Kristallstruktur. NBT- $0,03$ BT liegt in einer rhomboedrischen und NBT- $0,12$ BT in einer tetragonalen Struktur vor. Als dritte Komposition wurde NBT- $0,06$ BT gewählt, um auch den Bereich der morphotropen Phasengrenze abzudecken. Der große Unterschied zu den anderen Kompositionen liegt darin, dass NBT- $0,06$ BT bei Raumtemperatur im nicht-ergodischen Zustand vorliegt. Für diese Arbeit wurden die Keramiken über eine konventionelle Mischoxidroute hergestellt und anschließend je nach Charakterisierungsmethode weiterbearbeitet.

Neben der Bestimmung von Dichte, Korngröße und Permittivität liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit in der Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften. Dazu zählen die Aufnahme von Spannungs-Dehnungs-Kurven, das Temperaturverhalten des E-Moduls, die Bestimmung der Bruchzähigkeit von kurzen Oberflächenrissen sowie Kompaktzug-Proben und eine Analyse der Risspitzenbruchzähigkeit. Des Weiteren wurden am Synchrotron in Melbourne Röntgenuntersuchungen an Bruchflächen unternommen, um Aussagen über eine eventuelle Entwicklung der Prozesszone machen zu können.

3.1. Pulverherstellung

Für die Probenherstellung wurden NaCO_3 (99,5 %), Bi_2O_3 (99,975 %), BaCO_3 (99,8 %) und TiO_2 (99,6 %) als Pulver mit hoher Reinheit (Alfa Aesar, Heysham, UK) verwendet. Der Prozess ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Zunächst wurden die Pulver, je nach gewünschter Komposition abgewogen, gemischt und jeweils 50 g in 400 ml fassende Nylon-Container gegeben. In die Container wurden ebenfalls 300 g mit Yttrium stabilisierte Zirkonoxid-Kugeln (Mühlmeier GmbH & Co. KG, Bärnau, Deutschland) und Ethanol hinzugegeben und diese anschließend für 24 h bei 250 rpm in einer Planetenmühle (PULVERISETTE 5, Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Deutschland) gemahlen. Anschließend wurde die Pulver-Ethanol Mischung mindestens 48 h bei 90 °C in einem ventilierten Ofen (Heraeus FT 6060, Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) getrocknet. Nach dem Trocknen

wurde das Pulver in einem Steinmörser per Hand gemahlen und jeweils 20 g in mit einem Deckel verschließbare Aluminiumoxid-Tiegel (Giess- Technische- Sonderkeramik GmbH & Co. KG, Düsseldorf, Deutschland) abgefüllt und kalziniert. Dafür wurde das Pulver in einem Kammerofen (HT 10118, Nabertherm GmbH, Lilienthal, Deutschland) zunächst auf 700 °C mit einer Heizrate von 5 °C/min und einer Haltezeit von 2 h aufgeheizt und anschließend mit derselben Heizrate bei 800 °C für 3 h gehalten. Das Abkühlen fand ohne definierte Abkühlrate innerhalb des Ofens bei ausgeschalteter Heizung statt. Das kalzinierte Pulver wurde erneut gemörsert und in der Planetenmühle zusammen mit den Mahlkugeln und Ethanol ein zweites Mal für 24 h gemahlen. Nach einem wiederholten Trocknen wurde das Pulver ein letztes Mal gemörsert.

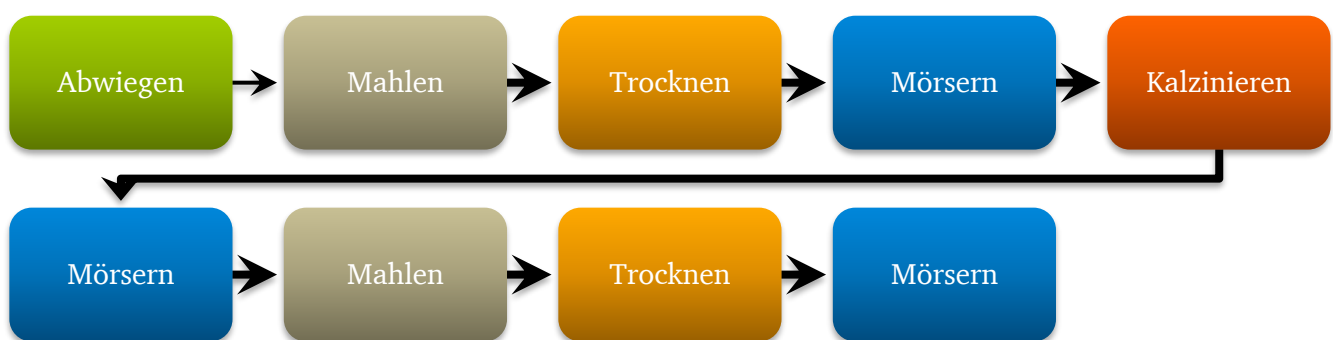


Abbildung 3.1: Flussdiagramm zur Veranschaulichung der Prozessroute für die Pulverherstellung von NBT-xBT.

3.2. Probenbearbeitung

Je nach Charakterisierungsmethode wurden unterschiedliche Probengeometrien benötigt. Die generelle Vorgehensweise war allerdings bei allen gleich: Das Pulver wurde zunächst in der jeweiligen Pressmatrize uniaxial vorgepresst. Danach wurde dieses kaltisostatisch verdichtet und anschließend gesintert. Die gesinterte Keramik wird anschließend durch Drehen und Schleifen in die gewünschte Geometrie (siehe Abbildung 3.2) gebracht. Das eventuelle Polen der Proben wurde stets in einem beheizbaren Ölbad (Proline P9, LAUDA-Brinkmann, LP, Delran, USA) durchgeführt. Dabei wurden die Proben zunächst auf 150 °C erhitzt, um die nötige Koerzitivfeldstärke zu senken. Die Spannung wurde mit einem Hochspannungs-Netzgerät (HCN 35-35000, FuG Elektronik GmbH, Schechen, Deutschland) aufgebracht und auf eine Feldstärke von 2 kV/mm geregelt. Diese wurde für 5 min bei 150 °C sowie beim anschließenden Abkühlvorgang auf Raumtemperatur konstant aufrecht gehalten.

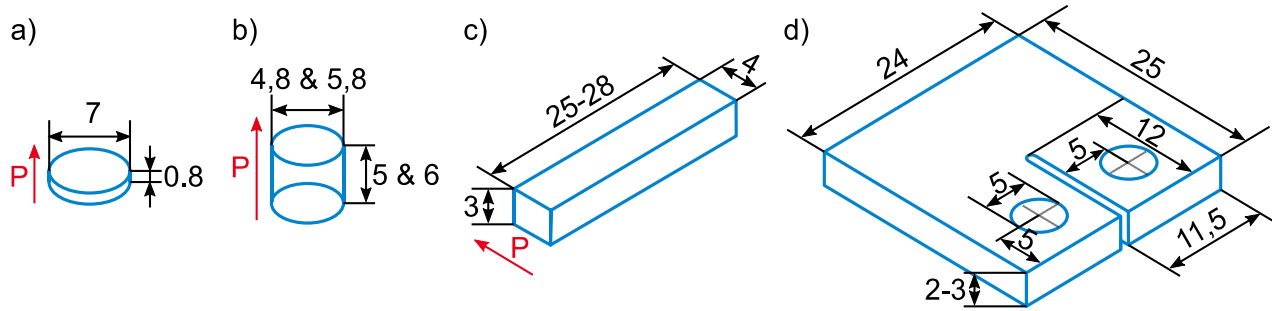


Abbildung 3.2: Probengeometrien mit eingezeichneter Polungsrichtung für die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden: a) Scheiben, b) Zylinder, c) Stäbchen und d) Kompaktzug-Proben.

Zur Herstellung der Scheiben (Abbildung 3.2 a)) für die Permittivitätsmessung wurden 0,28 g kalziniertes Pulver in eine zylindrische Pressform gegeben und per Hand uniaxial vorgepresst. Der Grünkörper wurde anschließend mit Latex luftdicht verschlossen und die Luft evakuiert. In diesem Zustand wurde der Grünkörper bei $-356,5 \text{ MPa}$ für 1,5 min in einer kaltisostatischen Presse (Presse: KIP 100E, Öl: HLPD 10, P/O/Weber GmbH, Remshalden, Deutschland) weiter verdichtet. Anschließend wurden die Proben in Aluminiumoxidthiegeln auf eine feine NBT-*x*BT Pulverschicht mit der jeweiligen Komposition gelegt und mit dem gleichen Pulver leicht bedeckt. Im geschlossenen Tiegel wurden die Proben in einem Ofen (HT 16/14, Nabertherm GmbH, Lilienthal, Deutschland) mit einer Heizrate von 5 °C/min zunächst auf 900 °C erhitzt und für 2 h gehalten und anschließend mit derselben Heizrate für 3 h auf 1100 °C weiter gesintert. Wie beim Kalzinieren wurde auch hier keine Abkühlrate definiert, sondern der Ofen bei ausgeschalteten Heizelementen langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die gesinterten Proben wurden aufgeklebt und beidseitig mithilfe einer Flachsleifmaschine (ZB 42 T, Ziersch & Baltrusch, Reutlingen, Deutschland) auf eine Dicke von 0,8 mm planparallel geschliffen. Der Probendurchmesser nach dem Sintern belief sich auf ungefähr 7 mm, wobei die Mantelfläche bei unrunden Proben noch per Hand mit Schleifpapier nachbearbeitet wurde. Nach der Bearbeitung wurden die beiden Stirnseiten entweder mit einer Silberleitpaste bestrichen oder mithilfe einer Sputter-Anlage (K950X, Quorum Technologies, Ashford, UK) unter Argon Atmosphäre ($2 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$) bei 40 mA für 8 min pro Seite mit Silber bedampft. Danach wurden die Proben in einem Ofen (L9/11/S27, Nabertherm GmbH, Lilienthal, Deutschland) zunächst auf 200 °C und anschließend auf 400 °C mit einer Haltezeit von jeweils 2 h und einer Heizrate von 2 °C/min ausgelagert. Das Auslagern wurde durchgeführt, um eventuell eingebrachte Spannungen durch das maschinelle Bearbeiten zu minimieren und gleichzeitig die Silberleitpaste einzubrennen. Das Polen der Probe fand nach oben beschriebener Prozedur statt.

Zur Herstellung der Zylinder (Abbildung 3.2 b)) für die ferroelastischen Messungen wurden 1,3 g Pulver in die entsprechende zylindrische Pressmatrize gegeben. Der gesamte Press- und Sintervorgang

ist analog zu den Scheiben. Für die Messungen wurden zwei unterschiedliche Geometrien angefertigt: Die Stirnflächen der Zylinder wurden planparallel auf eine Höhe von 5 mm bzw. 6 mm geschliffen und der Durchmesser mithilfe einer Drehmaschine (Weiler LZ 280, WEILER, Werkzeugmaschinen GmbH, Emskirchen/Mausdorf, Deutschland) auf 4,8 mm bzw. 5,8 mm gedreht. Anschließend wurden die Stirnflächen mit einer Poliermaschine (Phoenix 4000, BUEHLER, Lake Bluff, USA) und Diamantpolitur (Struers, Kopenhagen, Dänemark) mit einer minimalen Körnung von $3\text{ }\mu\text{m}$ poliert. Das Auslagern und Polen verlief analog zu der Prozedur mit den Scheiben, wobei die Elektroden ausschließlich aufgedampft wurden.

Biegestäbchen (Abbildung 3.2 c)) wurden sowohl für die SCF-Versuche als auch für die Messung des E-Moduls hergestellt. Hierzu wurde 3 g Pulver in eine rechteckige Pressmatrize ($5\text{ mm} \times 38\text{ mm}$) gegeben und mithilfe einer hydraulischen uniaxialen Presse (RC-106, ENERPAC, Menomonee Falls, USA) bei 5 MPa für 15 s vorgepresst. Das anschließende kaltisostatische Pressen und Sintern verlief analog zu den Scheiben und Zylindern. Mithilfe der Flachsleifmaschine wurden Geometrien von $4\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 25 - 28\text{ mm}$ erzielt. Eine exakte Länge der Proben ist für beide Versuche nicht notwendig, solange diese größer als der äußere Rollenabstand des 4-Punkt-Biegeaufbaus ($l_a = 20\text{ mm}$) ist. Des Weiteren ist für die SCF-Versuche ausreichend, wenn nur die vier langen Flächen zueinander planparallel sind. Für die E-Modul Messungen wurden zusätzlich die $4\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ Flächen planparallel geschliffen. Das Auslagern und Polen verlief analog zu der Prozedur der Zylinder, wobei die Stäbchen durch die Breite gepolt wurden. Als Referenzmaterial für die Messung des E-Moduls wurden des Weiteren zwei Bariumtitanat-Stäbchen hergestellt. Dabei war die Herstellung bis auf das Temperaturprofil für das Sintern gleich. Die Bariumtitanat-Proben wurden bei $1280\text{ }^\circ\text{C}$ für 5 h und einer Aufheizrate von $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ gehalten.

Für die Kompaktzug-Proben (Abbildung 3.2 d)) wurden 40 g Pulver mithilfe einer rechtwinkligen Pressmatrize ($40\text{ mm} \times 70\text{ mm}$) bei einem uniaxialen Druck von 10 MPa für 10 min vorgepresst. Beim Sintern wird der Grünling inklusive Pulver flach auf eine Zirkoniumoxid-Platte gelegt und mit einem entsprechenden Deckel abgedeckt. Aus einem gesinterten Block konnten jeweils zwei CT-Proben ($25\text{ mm} \times 24\text{ mm} \times 2 - 3\text{ mm}$) heraus gearbeitet werden. Eine der beiden großen Flächen wurde in mehreren Schritten (Diamantsuspension: $15\text{ }\mu\text{m}$, $6\text{ }\mu\text{m}$, $3\text{ }\mu\text{m}$ und $1\text{ }\mu\text{m}$) poliert. Die zwei Löcher mit einem Durchmesser von 5 mm zur späteren Kraftaufnahme wurden mit einer Einständer-Bohrmaschine (BS20SG, Bernhard Schneider KG, Oberursel, Deutschland) gebohrt. Um Ausplatzungen zu vermeiden, wurden vorher auf die Ober- und Unterseite Glasobjektivträger geklebt. Eine 1 mm breite und 12 mm lange Kerbe wurde mithilfe einer Trennschleifscheibe zwischen die beiden Löcher eingebracht. Anschließend wurde die Probe ausgelagert.

3.3. Probencharakterisierung

3.3.1. Dichte

Die absolute Dichte (δ_a) der gesinterten Proben wurde mit dem Prinzip von Archimedes nach ASTM C20-00 [200] bestimmt. Hierfür wurde mit einer entsprechenden Waage (Satorius Basic + YDK01, Satorius, Göttingen, Deutschland) zunächst das Gewicht der Probe im trockenen Zustand (m_t) gewogen. Danach wurde die Probe in destilliertem Wasser in einer Vakuumglocke (RD8, VACUUBRAND GmbH & Co. KG, Wertheim, Deutschland) 30 min gelagert und anschließend in Wasser (m_{sat}^W) gewogen. Anschließend wurde die Probe mit einem Papiertuch abgetupft und das Gewicht an Luft (m_{sat}^L) ermittelt. Zusammen mit der temperaturabhängigen Dichte des Wassers (δ_{Wasser}), konnte die absolute Dichte der Probe nach Gleichung (30) bestimmt werden.

$$\delta_a = \frac{m_t \cdot \delta_{Wasser}}{m_{sat}^L - m_{sat}^W} \quad (30)$$

Um die relative Dichte (δ_r) der Probe zu ermitteln, wurde die absolute Dichte in Relation zur theoretischen Dichte von NBT-xBT ($\delta_{th} = 5,99 \text{ g/cm}^3$ [201]) gesetzt:

$$\delta_r = \frac{\delta_a}{\delta_{th}} \quad (31)$$

3.3.2. Korngröße

Um die Korngröße zu bestimmen, wurde eine Seite der Proben zunächst mit Diamantsuspension in Schritten von $15 \mu\text{m}$, $6 \mu\text{m}$ und $3 \mu\text{m}$ poliert. Anschließend wurden die Proben, auf einer Platinfolie liegend, in einem verschließbaren Aluminiumoxidbehälter in einen auf $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgeheizten Rohrofen (R50/500/12, Nabertherm GmbH, Lilienthal, Deutschland) geschoben. Dabei wurden die Proben in einem Zeitfenster von 5 min reingefahren, 5 min im Ofen gehalten und anschließend innerhalb von 5 min langsam rausgefahren. Die dadurch thermisch geätzten Proben wurden auf ein Kohlenstoff-Folienscheibe geklebt und 3 min lang bei 40 mA in Argonatmosphäre mit Gold bedampft. Mit einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop (XL 30 FEG, Philips, Eindhoven, Niederlande) wurden Bilder mittels Sekundärelektronen-Mikroskopie aufgenommen und anschließend in dem Programm „Lince v2.42“ von dos Santos e Lucato nach der Linienschnittmethode ausgewertet. Dabei wurde ein rechtwinkliges Raster über die Bilder gelegt und die Schnittpunkte der Korngrenzen mit den einzelnen

Linien markiert, um die mittlere Abschnittslänge zu bestimmen. Als Proportionalitätskonstante zwischen mittlerer Abschnittslänge und mittlerer Korngröße wurde unter der Annahme, dass die Körner einen Tetradekaeder (Vierzehnflächner) gleichen, die von Mendelson [202] experimentell ermittelte Konstante von 1,56 verwendet. Pro Komposition wurden mindestens 150 Körner ausgewertet.

3.3.3. Permittivität

Um die temperatur- und frequenzabhängige relative Permittivität der Proben berechnen zu können, wurde mittels eines Impedanz-Analysators (LF Impedance Analyser 4192A, HP Inc., Palo Alto, USA) die Kapazität (C) der scheibenförmigen Proben gemessen. Dafür wurde die gepolte Probe in einem Ofen mit zwei Platinplatten kontaktiert. Die Probe wurde auf 500 °C mit einer Heizrate von 2 °C/min aufgeheizt, während die Kapazität alle 2 °C mit fünf verschiedenen Frequenzen (10^3 Hz, 10^4 Hz, 10^5 Hz und 10^6 Hz) gemessen wurde. Auch der Abkühlvorgang wurde aufgenommen und anschließend ein zweites Mal der Zyklus durchgeführt, um auch die Permittivität für den ungepolten Zustand bestimmen zu können. In dieser Arbeit wird ausschließlich die Permittivität parallel zum aufgetragenen Feld betrachtet, weshalb aus Gründen der Übersichtlichkeit die Indizes weggelassen werden und diese mit ε' und ε'' sowie die Anteile der relativen Permittivität entsprechend mit ε'_r und ε''_r bezeichnet werden. Der Realteil der relativen Permittivität ist mit der Kapazität, der Probendimension und der elektrischen Feldkonstante ($\varepsilon_0 = 8,854187 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$) über Gleichung (32) miteinander verknüpft.

$$\varepsilon'_r = \frac{C \cdot t}{A \cdot \varepsilon_0} \quad (32)$$

Hierbei entspricht t der Dicke und A der Kreisfläche der Probe.

3.3.4. Elastizitätsmodul

Der E-Modul wurde mittels Impulserregungstechnik bestimmt. Bei dieser zerstörungsfreien Methode wurde die Probe durch einen elastischen Stoß angeregt und das resultierende akustische Signal gemessen. Durch die Bestimmung der Resonanzfrequenz der flexuralen Schwingung (f_R) konnte der E-Modul der Probe ermittelt werden. Verwendet wurde ein Resonanzfrequenz- und Dämpfungsanalysator (RFDA) (RFDA-HT1750, IMCE, Genk, Belgien), welcher es erlaubte, den E-

Modul als Funktion der Temperatur zu bestimmen. Hierzu wurde die Probe, innerhalb eines Ofens, freischwingend in zwei Schlaufen aus Draht befestigt (siehe Abbildung 3.3). Die Position der Schlaufen wurde je nach Länge der Probe exakt berechnet, damit diese auf den Schwingungsknoten liegen und somit die Schwingung nicht beeinträchtigen. Die Probe wurde flächenzentriert mit einem zylinderförmigen Aluminiumoxidstab, welcher durch einen elektromagnetischen Aktuator betrieben wurde, angeschlagen. Das akustische Signal wurde durch ein Rohr oberhalb der Probe aus dem Ofen geleitet und dort mit einem Mikrophon aufgenommen. Gemessen wurde, während der Ofen mit einer Heizrate von 2 °C/min auf 800 °C aufheizte und anschließend mit derselben Rate abkühlte, wobei die aktive Wasserkühlung unterhalb von 200 °C die Abkühlrate nicht mehr halten konnte. In zeitlichen Abständen von 30 s wurde dabei die Probe angeschlagen und das Signal aufgenommen. Dies ergibt bei der gegebenen Rate einen Messpunkt pro °C (beim Abkühlen unterhalb von 200 °C folglich mehr).

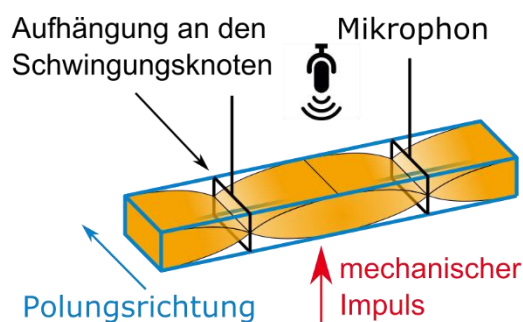


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Impulserregungsmethode: Das Stäbchen wird an den Schwingungsknoten der flexuralen Schwingung aufgehängt und mit einem elastischen Stoß senkrecht zur Polungsrichtung angeregt.

Zur Temperaturbestimmung der Probe wurde ein zusätzliches Thermoelement in unmittelbarer Nähe zur Probe platziert. Um die Temperatur der Probe möglichst genau zu bestimmen, wurde dieses in eine Bohrung mittig in eine Aluminiumoxid-Probe, mit gleichen Dimensionen wie die gemessene Probe, gesteckt. Für die Messung an gepolten Proben war die Ausbreitungsrichtung der akustischen Welle im Material, wie in Abbildung 3.3 dargestellt, senkrecht zur Polungsrichtung.

Die dazugehörige Software des Herstellers wurde verwendet, um das aufgenommene Signal weiter zu verarbeiten. Dies beinhaltete eine schnelle Fourier-Transformation, welche das zeitlich abhängige Signal in seine Frequenzanteile zerlegte, um folglich aus dem höchsten Peak die Resonanzfrequenz zu ermitteln. Die weitere Auswertung verlief manuell nach ASTM E1876-15 [203], da von dem Programm oft mehrere Vorschläge zur Resonanzfrequenz gegeben wurden. Unter Berücksichtigung der Probendimensionen, des Gewichts sowie der ermittelten Resonanzfrequenz, konnte der E-Modul nach Gleichung (33) berechnet werden.

$$Y = 0,9465 \cdot \left(\frac{m \cdot l^3 \cdot f_R^2}{b \cdot t^3} \right) \cdot \Psi_f \quad (33)$$

Hierbei entspricht m dem Gewicht, l der Länge, b der Breite und t der Dicke der Probe. Ψ_f ist ein Korrekturfaktor für die flexurale Schwingung, um die endliche Dicke der Probe sowie die Poissonzahl zu berücksichtigen:

$$\begin{aligned} \Psi_f = 1 + 6,585(1 + 0,0752\nu + 0,8109\nu^2) \left(\frac{t}{l} \right)^2 - 0,868 \left(\frac{t}{l} \right)^4 \\ - \left[\frac{8,340(1 + 0,2023\nu + 2,173\nu^2) \left(\frac{t}{l} \right)^4}{1 + 6,338(1 + 0,1408\nu + 1,536\nu^2) \left(\frac{t}{l} \right)^2} \right] \end{aligned} \quad (34)$$

3.3.5. Spannungs-Dehnungs-Kurven

Zur Bestimmung der Spannungs-Dehnungs-Kurven wurde ein uniaxialer spindelbetriebener Lastrahmen (Z010, Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland) verwendet. Abbildung 3.4 zeigt eine schematische Zeichnung des Aufbaus. Die Zylinderprobe wurde mittig zwischen zwei Stempel aus Wolframcarbid (WC) eingespannt. Die Verschiebung wurde über einen induktiven Wegaufnehmer (W1ELA/0, Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH, Darmstadt, Deutschland) an der Unterseite des oberen und unteren WC-Stempels gemessen. Hierfür wurde die Verschiebung über Aluminiumoxidstäbchen zum einen an den Kern und zum anderen an den Mantel eines Differentialtransformators (engl.: „linear variable differential transformer“, LVDT) weitergeleitet. Dies bedeutet, dass, um die Längenänderung der Probe (Δl_{Probe}) zu erhalten, die Verschiebung des unteren WC-Stempels herausgerechnet werden muss. Dies geschah über Gleichung (35).

$$\Delta l_{Probe} = \Delta l_{total} + \frac{\sigma l_{Stempel}}{k_{Syst}} \quad (35)$$

Hierbei entspricht Δl_{total} der gemessenen Verschiebung des LVDTs, σ der anliegenden mechanischen Spannung (negativ, da Druckspannung), $l_{Stempel} = 4220 \mu\text{m}$ der Höhe des unteren WC-Stempels und k_{Syst} der temperaturabhängigen Steifigkeit des Messsystems. Letztere wurde durch eine Kalibrierung mit einer Aluminiumoxidprobe ermittelt (siehe Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Steifigkeit des Messsystems bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur [°C]	k_{syst} [GPa]
25	676,71
90	679,79
100	680,26
220	685,95

Mit einem integrierten Ofen (LK/SHC 1500-85-150-1V-Sonder, HTM Reetz GmbH, Berlin, Deutschland) konnten die Proben auf unterschiedliche Temperaturen aufgeheizt werden, bevor diese gemessen wurden. Während des Aufheizens wurden die Proben bei einer Vorspannung von -5 MPa kraftgeregelt belastet. Die Solltemperatur des Ofens wurde bei Erreichen noch weitere 30 min gehalten, um sicher zu gehen, dass sich die Probentemperatur an die Umgebungstemperatur angepasst hat. Für die eigentliche Messung wurde die Probe bei gleichzeitiger Aufnahme von Last und Verschiebung mit einer Rate von ± 4 MPa/s auf -500 MPa belastet und wieder auf -5 MPa entlastet. Im Fall von vorher gepolten Proben, wurden diese durch Kurzschließen der beiden WC-Stempel ebenfalls kurzgeschlossen, um ein Aufladen der Oberflächen zu verhindern.

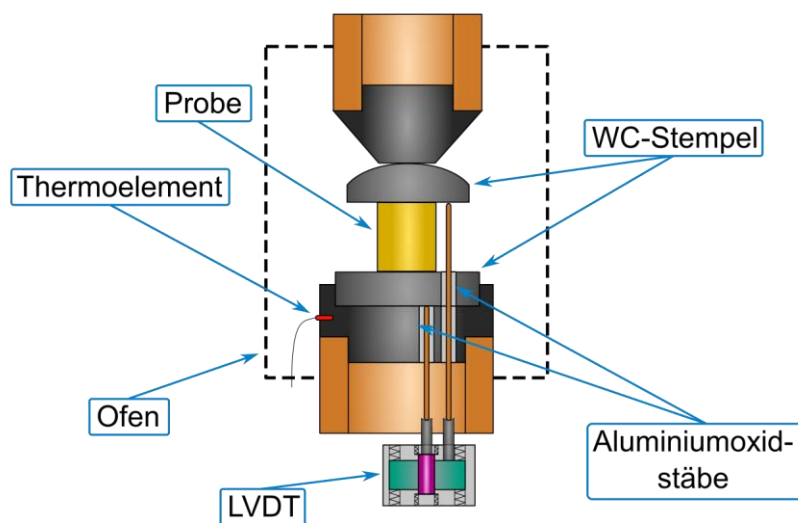


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der uniaxialen Druckversuche zur Aufnahme der Spannungs-Dehnungs-Kurven (nach Webber *et al.* [53]).

3.3.6. Bruchzähigkeit von kurzen Rissen

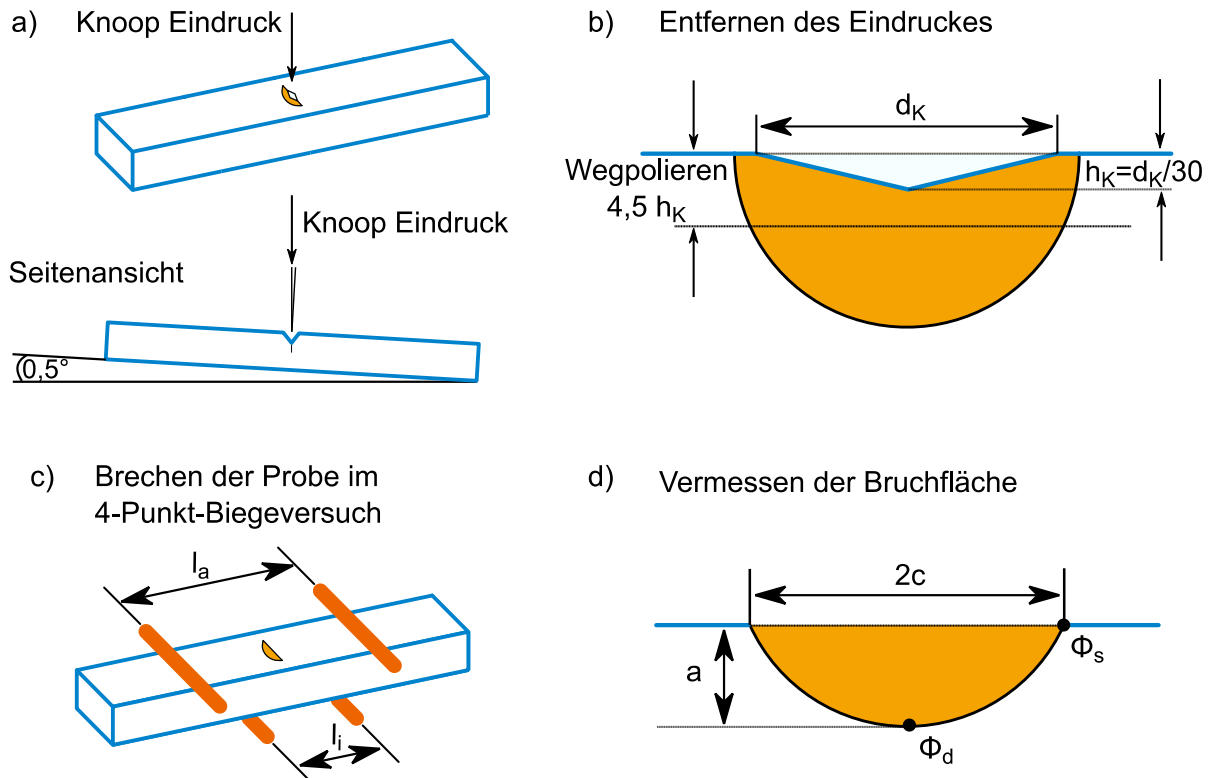


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung zur Durchführung der SCF-Methode: a) Platzierung des Knoop-Eindrucks unter einem Winkel von $0,5^\circ$ senkrecht zur Probenlänge. b) Wegpolieren der 4,5-fachen Eindrucktiefe, um den Eindruck und die deformierte Zone unterhalb des Eindruckes zu entfernen. c) Brechen der Probe im 4-Punkt-Biegeaufbau mit dem scharfen Anriss unter Zugbelastung. d) Ausmessen des Anrisses unter dem Lichtmikroskop.

Die Bestimmung der Bruchzähigkeit mit Hilfe von halbkreisförmigen Oberflächenrissen wurde nach ASTM C1421-16 durchgeführt [204]. Der Versuchsablauf ist schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt: Als erstes wurde ein Knoop-Eindruck (Modell 38536, Karl Frank GmbH, Weinheim, Deutschland) mit einer Last von 91,4 N und einer Haltezeit von 10 s flächenzentriert in die $b \times l$ Fläche eines Stäbchens gesetzt. Dabei war die längere Diagonale des Knoop-Eindrucks senkrecht zur längeren Seite. Es wurden ungepolte und gepolte Proben mit einem Eindruck versehen, wobei die Polungsrichtung parallel zur längeren Diagonale des Eindruckes war, um die größtmögliche Erhöhung in der Bruchzähigkeit zu erzielen. Außerdem war die Probenfläche nicht wie üblich für die Eindruckmethode senkrecht zur Belastungsrichtung, sondern entlang der Länge um $0,5^\circ$ geneigt (siehe Abbildung 3.5 a)). Dies war wichtig, um die spätere Bestimmung des Eindruckrisses innerhalb der Probe zu erleichtern [204]. Im zweiten Schritt wurde die längere Diagonale des Eindruckes (d_K) unter einem Auflichtmikroskop (Leitz DM RME, Leica Camera AG, Wetzlar, Deutschland) vermessen, um mit Hilfe von Gleichung (36) die Eindrucktiefe (h_K) zu berechnen.

$$h_K = \frac{d_K}{30} \quad (36)$$

Danach wurde das 4,5-fache der Eindrucktiefe per Hand vorsichtig wegpoliert (siehe Abbildung 3.5 b)). Durch diesen Schritt wurde der Eindruck inklusive der darunterliegenden plastischen Zone entfernt und ein sehr scharfer Anriss mit einer klar definierten Geometrie blieb übrig. Anschließend wurde die Probe in einen 4-Punkt-Biegeaufbau aus Siliziumcarbid mit einem inneren und äußeren Rollenabstand von $l_i = 6 \text{ mm}$ und $l_a = 20 \text{ mm}$ eingespannt. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Anriss auf der Seite der äußeren Rollen lag, um den Riss auf Zugbelastung und somit Modus I zu belasten (siehe Abbildung 3.5 c)). Der Aufbau konnte in den gleichen Lastrahmen (Z010, Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland) eingebaut werden, in dem auch die Spannungs-Dehnungs-Kurven gemessen wurden. Dies ermöglichte es, die Proben bei erhöhten Temperaturen zu brechen. Hierfür wurde die Probe kraftgeregelt mit 20 N vorbelastet, um beim Aufheizen mit 5 °C/min auf die Ausdehnung der Probe zu reagieren. Die Zieltemperatur (100 °C bzw. 220 °C) wurde für 20 min gehalten, bevor die Probe mit einer Traversengeschwindigkeit von $0,05 \text{ mm/s}$ kontinuierlich bis zum Bruch belastet wurde. Die Bruchflächen der gebrochenen Proben wurden unter einem Stereomikroskop (SMZ 1500, Nikon Corporation, Kawasaki, Japan) untersucht. Dabei wurde die Ausgangsrisslänge an der Oberfläche ($2c$) und die Risslänge in die Tiefe (a) vermessen (siehe Abbildung 3.5 d)).

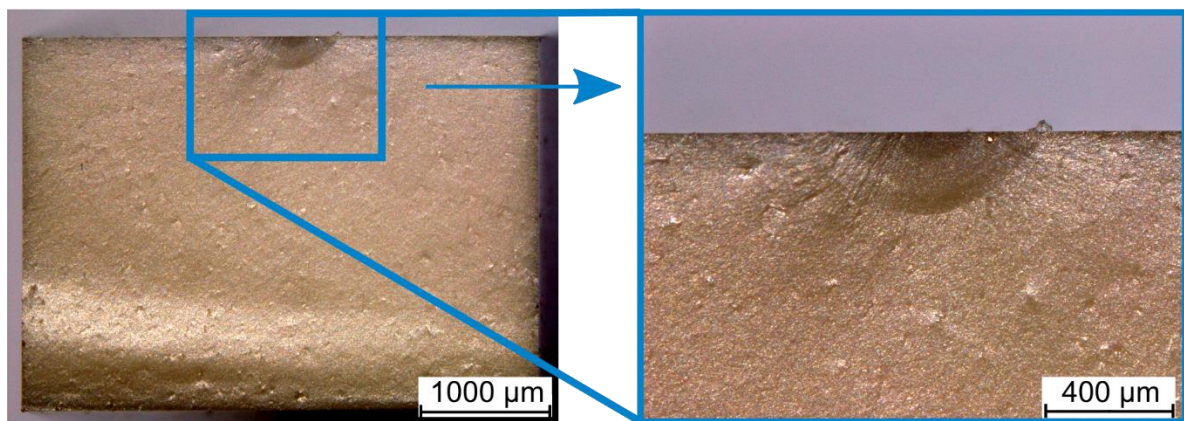


Abbildung 3.6: Lichtmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche nach dem Brechen einer SCF-Probe. Der Anriss, entstanden durch den Knoop-Eindruck, kann, dank der leichten Verkipfung der Probe beim Belasten des Eindruckes, durch entsprechenden Lichteinfall sehr gut von der Bruchfläche unterschieden werden.

Hier begünstigte der sehr geringe Winkelunterschied zwischen dem Eindruckriss und der Bruchrichtung mit entsprechendem Lichteinfall und Schattenwurf eine klare Abgrenzung und somit Definition der Ausmaße (siehe Abbildung 3.6). Um Aussagen über die Art des Bruches machen zu können, wurden fraktographische Untersuchungen in einem Rasterelektronenmikroskop (XL 30 FEG,

Philips, Eindhoven, Niederlande) unternommen. Hierfür wurde die Bruchfläche 3 min lang bei 40 mA in Argonatmosphäre mit Gold bedampft. Die Bruchzähigkeit konnte mit Gleichung (37) bestimmt werden.

$$K_{Ic}^{SCF} = \Phi_i \frac{3F_{max}(l_a - l_i) \cdot 10^{-6}}{2bt^2} \sqrt{a} \quad (37)$$

Hierbei entspricht F_{max} der Bruchlast, Φ_i dem Geometriefaktor, b der Breite und t der Dicke der Probe. Der Bruch geht dabei entweder von der tiefsten Stelle des Anrisses oder von einem der beiden Punkte an der Oberfläche aus (siehe Abbildung 3.5 d)). Entscheidend dafür ist, welcher der beiden Geometriefaktoren (siehe Gleichung (38) und (41)) größer ist. Für die Punkte an der Oberfläche gilt:

$$\Phi_s = \frac{\sqrt{\pi}MH_1Z}{\sqrt{Q}} \quad (38)$$

mit

$$H_1 = 1 - \left[0,34 + 0,11 \left(\frac{a}{c} \right) \right] \left(\frac{a}{t} \right) \quad (39)$$

$$Z = \left[1,1 + 0,35 \left(\frac{a}{t} \right)^2 \right] \sqrt{\frac{a}{c}} \quad (40)$$

Für den tiefsten Punkt des Anrisses gilt:

$$\Phi_d = \frac{\sqrt{\pi}MH_2}{\sqrt{Q}} \quad (41)$$

mit

$$Q = 1 + 1,464 \left(\frac{a}{c} \right) \quad (42)$$

$$M = \left[1,13 - 0,09 \left(\frac{a}{c} \right) \right] + \left[-0,54 + \frac{0,89}{0,2 + \left(\frac{a}{c} \right)} \right] \left(\frac{a}{t} \right)^2 \quad (43)$$

$$+ \left[0,5 - \frac{1}{0,65 + \left(\frac{a}{c} \right)} + 14 \left(1 - \left(\frac{a}{c} \right) \right)^{24} \right] \left(\frac{a}{t} \right)^4$$

$$H_2 = 1 - \left[1,22 + 0,12 \left(\frac{a}{c} \right) \right] \left(\frac{a}{t} \right) + \left[0,55 - 1,05 \left(\frac{a}{c} \right)^{0,75} + 0,47 \left(\frac{a}{c} \right)^{1,5} \right] \left(\frac{a}{t} \right)^2 \quad (44)$$

Während der Versuche waren die maximal auftretenden Zugspannungen an der Probenoberfläche in allen Fällen 32 % – 59 % niedriger als die Koerzitivspannungen des Materials. Dies ist ein wichtiges Kriterium, um eine linear elastische Verformung des Biegestäbchens zu gewährleisten [54].

3.3.7. Rissspitzenbruchzähigkeit

Um die Rissspitzenbruchzähigkeit zu bestimmen, wurden die Rissöffnungsprofile von Vickers-Eindruckrissen vermessen und ausgewertet [149, 205]. Hierfür wurden die Bruchstücke von gebrochenen Kompaktzug-Proben verwendet. Die polierte Fläche wurde mit Kohlenstoff bedampft (K950X, Quorum Technologies, Ashford, UK). Anschließend wurde ein Vickers-Eindruck mit einer Last von 61,74 N bei einer Haltezeit von 10 s eingebracht. Die Kohlenstoffschicht hat gegenüber einer Gold- oder Silberschicht den Vorteil, dass diese sehr spröde bricht und somit nicht den Riss in der Probe überbrücken bzw. verschmieren kann. Außerdem ist die Kohlenstoffschicht im REM transparent, welches es ermöglichte, trotz teilweise nicht perfekt übereinanderliegendem Rissverlauf von Probe und Schicht, die Rissöffnung zu vermessen (siehe Abbildung 3.7).

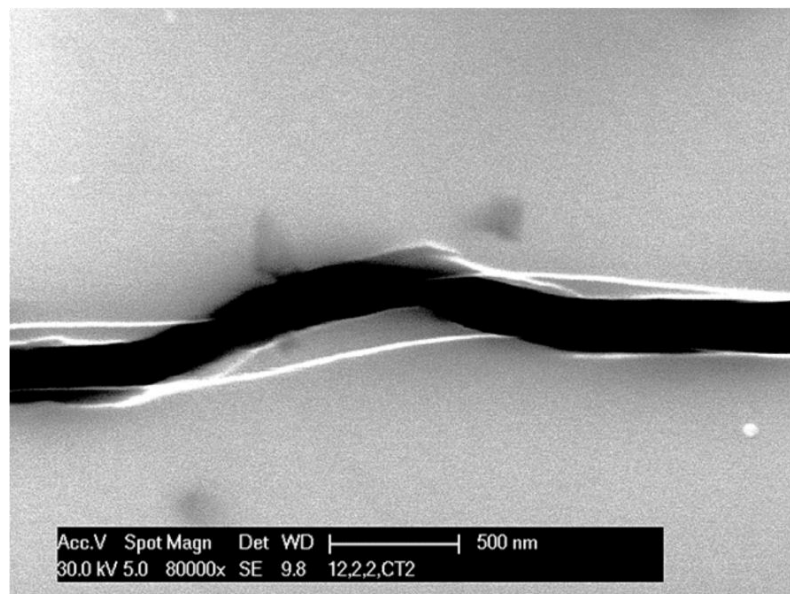


Abbildung 3.7: REM Aufnahme eines Vickers-Radialrisses in einer NBT-0,12BT Probe mit Kohlenstoffschicht. Die Bruchverläufe liegen zwar nicht übereinander, doch kann durch die Transparenz der Kohlenstoffschicht die Rissöffnung der Probe trotzdem vermessen werden.

Das Vorgehen zur Bestimmung des Rissöffnungsprofils ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Zur Bestimmung von K_{I0} wird die Öffnung der Rissflanken ($2u$) als Funktion des Abstandes von der Rissspitze ($a - x$) benötigt. Hierbei entspricht a der Risslänge (gemessen vom Mittelpunkt des Eindrucks) und x der Stelle, an der die Rissöffnung bestimmt wird (siehe Abbildung 3.8 a)). Um die Rissöffnung zu ermitteln, wurden Sekundärelektronen-Aufnahmen mit einer 80.000-fachen Vergrößerung nahe an der Rissspitze und bei ausreichend großer Rissöffnung mit einer 35.000-fachen Vergrößerung entlang des Risses aufgenommen (siehe Abbildung 3.8 b)). Dabei wurde die Schrittweite der Aufnahmen mit zunehmendem Abstand von der Rissspitze vergrößert. Da die Bruchspitzenzähigkeit des Rissöffnungsmodus I bestimmt werden sollte, wurde ausschließlich die Rissöffnung senkrecht zur x-Achse ausgemessen. Für die Ausmessung wurde ein halbautomatisches Verfahren entwickelt, um eine möglichst hohe Anzahl an objektiv ermittelten Messpunkten zu erhalten. Hierfür wurde der Riss zunächst durch das Festlegen eines unteren Graugrenzwertes selektiert. Anschließend wurde das Bild in 70 gleichgroße Segmente unterteilt und der Mittelwert der Rissöffnung für jedes Segment bestimmt (siehe Abbildung 3.8 c)). Für eine noch höher aufgelöste Bestimmung der Rissöffnung in der Nähe der Rissspitze wurde bei einzelnen Messungen die Segmentanzahl noch weiter erhöht.

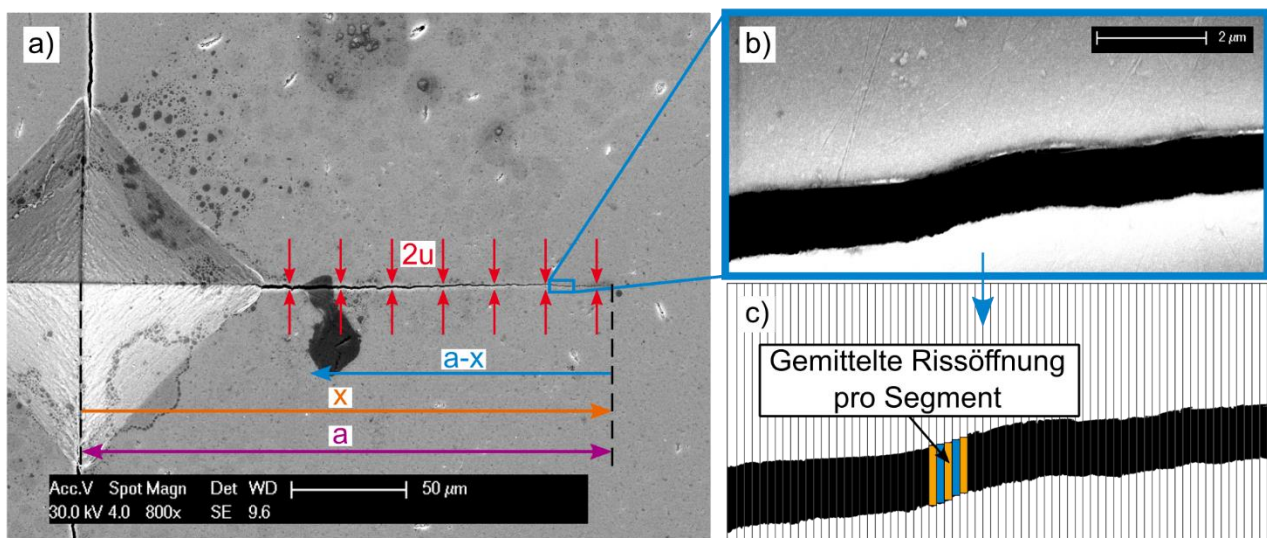


Abbildung 3.8: Exemplarische Darstellung zur Auswertung der Rissöffnungsprofile: a) REM Aufnahme eines Vickers-Eindrucks inklusive der zu vermessenden Größen des Radialrisses (Rissöffnung, $2u$, als Funktion des Abstandes zur Rissspitze, $a - x$), b) Einzelbildaufnahme mit einer höheren Vergrößerung zur Vermessung der Rissöffnung, c) Segmentierung des Risses mittels Grauwert und Aufteilung des Bildes in 70 Segmente mit anschließender Berechnung der mittleren Rissöffnung pro Segment.

Zur Auswertung der Rissöffnungsprofile wurde die Irwin-Parabel [146] an den Bereich der Rissspitze angepasst:

$$u(a-x) = \frac{K_{I0}}{Y'} \sqrt{\frac{8}{\pi}} \cdot \sqrt{a-x} \quad (45)$$

Hierbei entspricht Y' dem E-Modul für den jeweiligen Spannungszustand (siehe Gleichung (15)). Im Fall der Vermessung von Eindruckrissen an der Oberfläche liegt der ebene Spannungszustand vor. Für die sich durch den Fit aus Gleichung (45) ergebende Rissspitzenbruchzähigkeit wird ein Fehler von 10 % angenommen, welcher vor allem durch den Fehler in der Bestimmung der Rissöffnung und noch stärker durch die genaue Lokalisierung der Rissspitze herrührt.

Das gesamte Vorgehen inkl. der Berechnung von K_{I0} wurde mit einer PZT PIC 151 Probe (PI Ceramics, Lederhose, Deutschland) validiert.

3.3.8. Risswiderstandskurven

Um den Rissfortschritt und somit die Risswiderstandskurven aufzunehmen wurde ein speziell entwickelter Lastrahmen [169, 206] verwendet (siehe Abbildung 3.9). Dieser besteht aus einem Piezo-Aktuator, welcher über eine Spannungsquelle (P-265.00, Physik Instrumente (PI) GmbH & Co. KG, Karlsruhe/Palmbach, Deutschland) geregelt werden kann, und dessen Ausdehnung durch Metall-Arme und -Stifte als Spannung auf die Probe übertragen wird. Dabei wird die anliegende Kraft durch eine 200 N Kraftmessdose (FMD 200 N, Wazau, Berlin, Deutschland) gemessen und das Signal über einen Messverstärker (MGC, Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH, Darmstadt, Deutschland) an einen Computer weitergeleitet. Der gesamte Lastrahmen wird unter ein Lichtmikroskop (Leitz DM RME, Leica Camera AG, Wetzlar, Deutschland) mit Kreutztisch gestellt. Die Verschiebung des Tisches parallel zum Riss wird über einen induktiven Wegaufnehmer (WI, Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH, Darmstadt, Deutschland) über denselben Messverstärker aufgenommen, um somit die Risslänge bestimmen zu können.

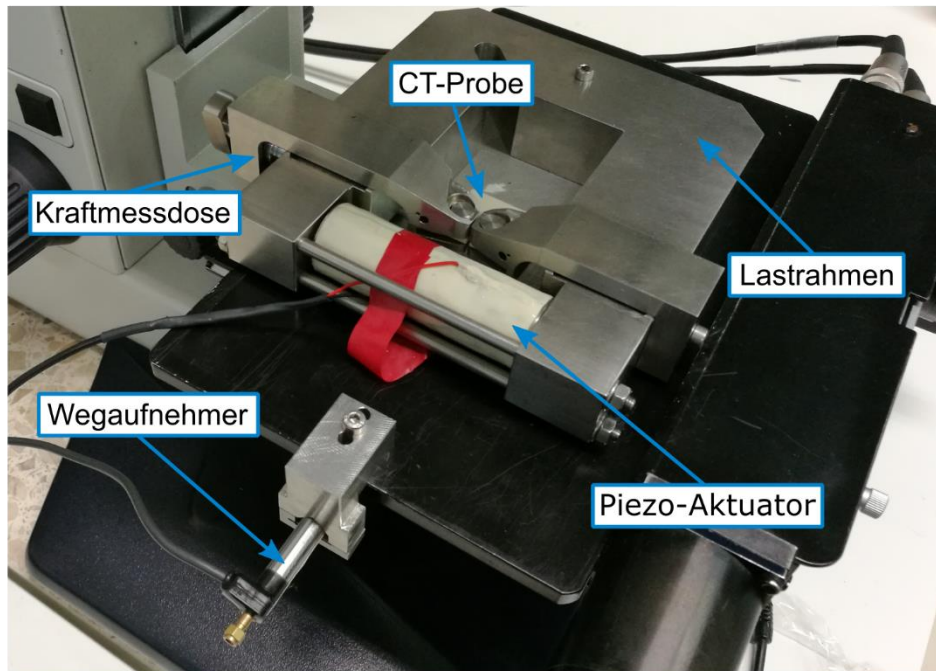


Abbildung 3.9: Prüfraumen mit Kompaktzug-Probe auf dem Kreutztisch eines optischen Mikroskops zur Bestimmung der R-Kurven.

Die Rissinitiierung wurde nach der von Meschke *et al.* [156] beschriebenen Prozedur durchgeführt und ist schematisch in Abbildung 3.10 dargestellt. Als Erstes wurde mit einer Diamantdrahtsäge (Modell 4240, Well Diamantdrahtsagen GmbH, Mannheim, Deutschland) eine halbe Chevron-Kerbe an den Kerbgrund der bereits eingeschlitzten Kerbe eingebracht (siehe Abbildung 3.10 a)). Dabei betrug der Winkel etwa 45° . Im zweiten Schritt wurde ein Knoop-Eindruck mit einer Last von 60 N in die polierte Fläche oberhalb der Chevron-Kerbe platziert (siehe Abbildung 3.10 b)). Der Eindruck wurde so nah an die Kerbe platziert, dass der entstandene Anriss entlang der langen Diagonalen des Eindruckes bis zur Kerbe reichte. Anschließend wurde die CT-Probe belastet, um kontrolliert den Riss bis in das Vollmaterial wachsen zu lassen (siehe Abbildung 3.10 c)). Im letzten Schritt wurde mit der Diamantdrahtsäge der Eindruck und die Chevron-Kerbe weggesägt, um einen scharfen Anriss und eine definierte Rissgeometrie zu gewährleisten (siehe Abbildung 3.10 d)). Um die mechanisch eingebrachten Spannungen zu minimieren sowie eventuelle Domänen-Schaltprozesse an den Rissflanken rückgängig zu machen, wurde die Probe nach der Rissinitiierung zu den gleichen Temperaturen wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben ausgelagert.

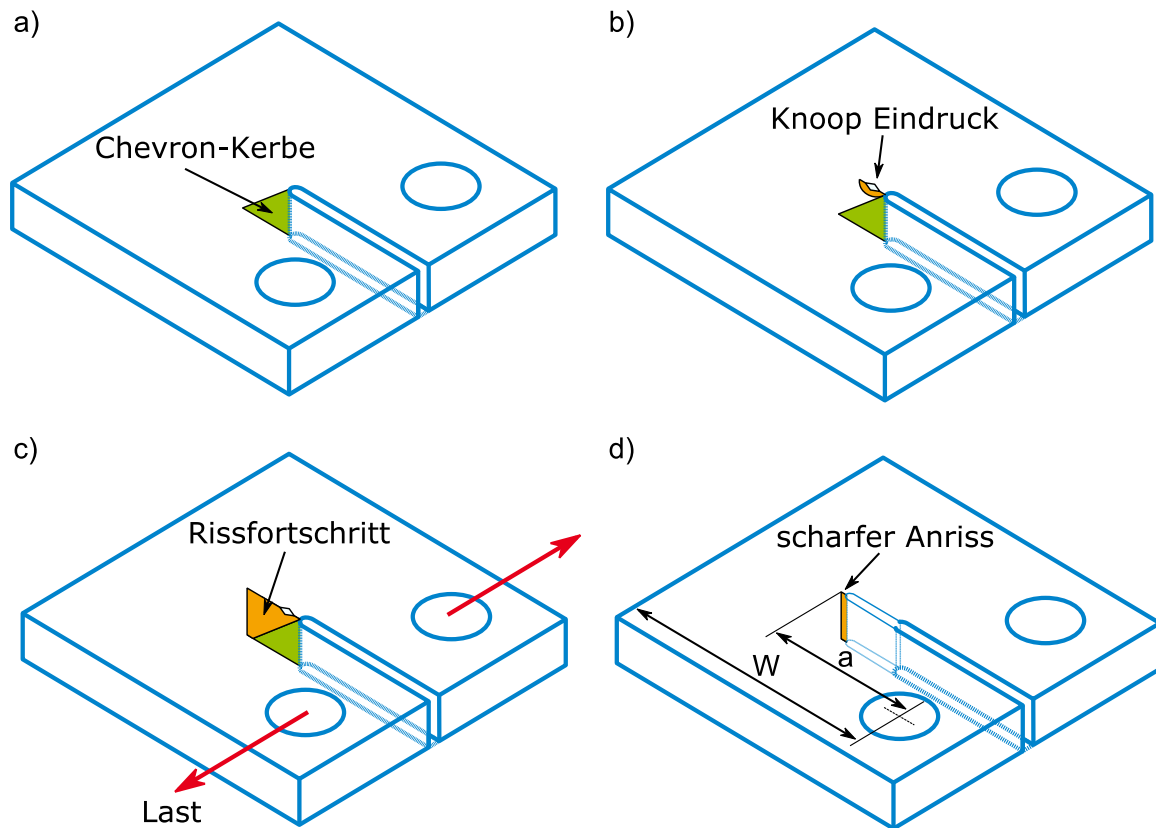


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Rissinitiation in den CT-Proben: a) Einsägen einer halben Chevron-Kerbe an den Kerbgrund b) Platzieren eines Knoop-Eindrucks oberhalb der Chevron-Kerbe c) Kontrolliertes Risswachstum unter Belastung der Probe bis dieser in das Vollmaterial gelaufen ist d) Entfernen der Chevron-Kerbe und des Eindrucks mittels Diamantdrahtsäge, um einen scharfen Anriss zu gewährleisten.

Die Messung der R-Kurve erfolgte nach ASTM E1820-17 [207] durch die parallele Aufnahme von Last und Rissspitzenposition über ein in der Arbeitsgruppe entwickeltes LabVIEW™ Programm „Load & Pos“. Um den ersten Messpunkt zu erhalten, wurde die Rissspitze unter dem Mikroskop beobachtet und die aufgebrachte Last langsam erhöht, bis ein erster Rissfortschritt erkennbar war. Durch den Verschiebungs-geregelten Aufbau kommt es beim Rissfortschritt automatisch zu einer Reduzierung der Last. Zusätzlich wurde der Riss durch Reduzierung der elektrischen Spannung am Aktuator auf etwa 70 % der Last beim Einsetzen des Rissfortschrittes geregelt. Mit dem Datenpaar aus Risslänge (a) und der maximalen Kraft beim Rissfortschritt (F_{max}) kann nach Gleichung (46) der Spannungsintensitätsfaktor K_I und somit der Risswiderstand als Funktion der Risslänge $K_{IR}(a)$ berechnet werden [207].

$$K_I = \frac{F_{max}}{t\sqrt{W}} \Phi \quad (46)$$

mit

$$\Phi = \frac{\left(2 + \frac{a}{W}\right) \cdot \left[0,886 + 4,64\left(\frac{a}{W}\right) - 13,32\left(\frac{a}{W}\right)^2 + 14,72\left(\frac{a}{W}\right)^3 - 5,6\left(\frac{a}{W}\right)^4\right]}{\left(1 - \frac{a}{W}\right)^{3/2}} \quad (47)$$

Hierbei entspricht a der effektiven Risslänge und W der Ligamentlänge (siehe Abbildung 3.10). Für jeden weiteren Messpunkt der R-Kurve wurde das Vorgehen wiederholt, bis sich ein stabiler Plateauwert eingestellt hat. Bevor an derselben Probe eine neue R-Kurve aufgezeichnet werden konnte, wurde die Probe erneut ausgelagert.

3.3.9. Röntgenbeugung an Bruchfläche

Um Erkenntnisse über eine eventuelle remanente Prozesszone an der Bruchfläche von NBT-0,06BT zu erhalten, wurden Röntgenmessungen am „Australian Synchrotron“ in Melbourne (Pulverdiffraktometrie Strahlline: 10-BM-1) durchgeführt. Der Aufbau ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Der Röntgenstrahl mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,09545 \text{ \AA}$ (12,99 keV) und einem Durchmesser an der Probe von $0,5 \text{ mm (H)} \times 0,05 \text{ mm (V)}$ wurde unter einem Auftreffwinkel von 4° auf die Bruchfläche einer CT-Probe gerichtet. Diese Geometrie ermöglichte eine sehr kleine Absorptionslänge, senkrecht zur Probenoberfläche von etwa $1,2 \text{ }\mu\text{m}$ bei einer bestrahlten Fläche mit einer Länge von $700 \text{ }\mu\text{m}$ parallel zur Bruchrichtung. Die Beugungsbilder wurden mit einem Mar345 Plattendetektor aufgenommen, welcher einen Abstand von 260 mm zur nächsten Kante der Probe besaß. Es wurden Beugungsbilder mit einer Belichtungszeit von 100 s mit einer Schrittweite von 1 mm über die gesamte Länge der Bruchfläche mittig zur Probendicke aufgenommen.

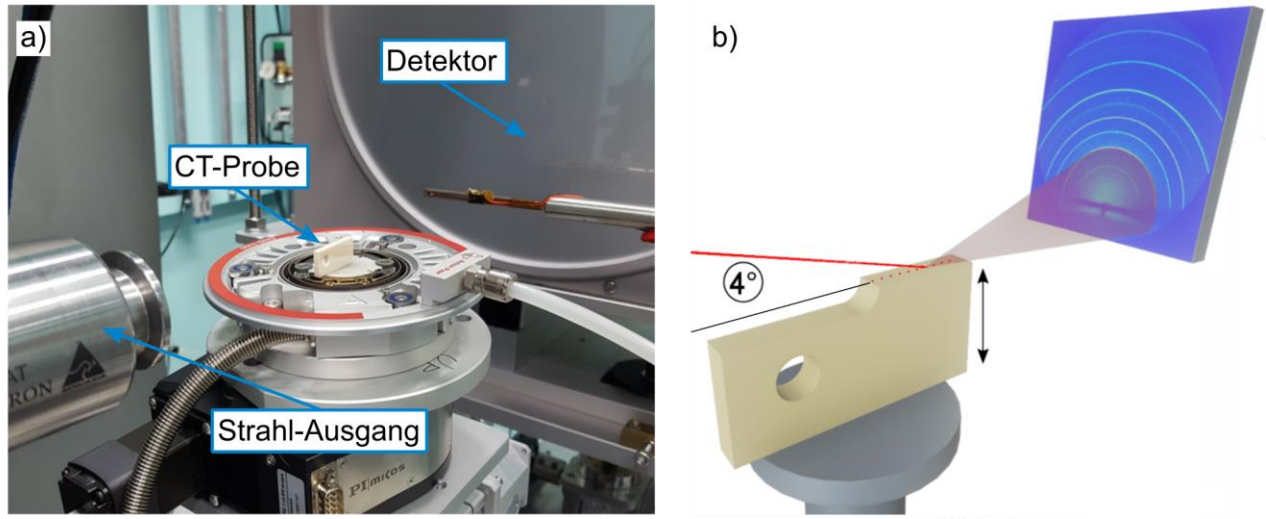


Abbildung 3.11: Aufbau der Röntgenmessungen an der Bruchfläche von NBT-0,06BT am „Australian Synchrotron“ (Strahlline: 10-BM-1): a) Fotografie des Aufbaus b) Schematische Darstellung der Messung.

Zur Auswertung der Beugungsbilder wurde das Programm „FIT2D“ von A.P. Hammersley (ESRF, Grenoble, Frankreich) verwendet. Hierfür wurde das Spektrum in jeweils 20° Segmente über den Azimut-Winkel aufgeteilt (siehe Abbildung 3.12). Innerhalb dieser Winkelsegmente wurden die Intensitäten integriert, um für jedes Winkelsegment die Intensität als Funktion des Braggwinkels (θ) zu erhalten.

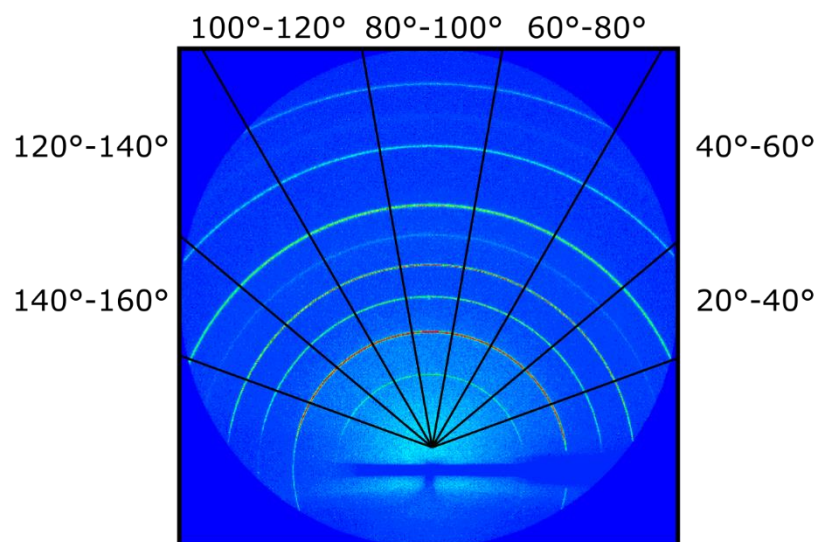
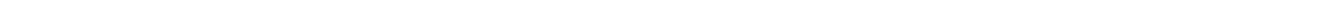


Abbildung 3.12: Exemplarische Aufnahme des Plattendetektors und Einteilung in die sieben Winkelsegmente.



4 Auswertung und Diskussion

In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der Permittivitätsmessungen präsentiert, um die drei NBT- x BT Kompositionen bezüglich ihres ergodischen bzw. nicht-ergodischen Materialverhaltens zu klassifizieren. Zusätzlich hierzu werden die Dichten und Korngrößen verglichen, um einen Einfluss dieser auf die darauffolgenden Analysen ausschließen zu können.

Hauptaugenmerk wird anschließend auf die mechanischen Eigenschaften von NBT- x BT gelegt. Dabei wird die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls diskutiert und im Rahmen dessen ein mathematisches Modell vorgestellt, um von den experimentell erfassten Daten auf die Entwicklung des Volumenanteils der PNRs schließen zu können. Des Weiteren ist der E-Modul von großer Wichtigkeit, da er für die spätere Auswertung des Risswiderstandes eine fundamentale Kenngröße darstellt. Der darauffolgende Abschnitt befasst sich mit dem Materialverhalten unter uniaxialer Druckspannung. Aus diesem können die kritischen Spannungen für das ferroelastische Schalten der Domänen und dem spannungsinduzierten Übergang von der RF in die FE Phase bestimmt werden. Dem schließt sich ein Abschnitt über das Bruchverhalten von NBT- x BT mit eingebrachten kurzen Oberflächenrissen an. Dabei wird auf die SCF-Methode zurückgegriffen und ein theoretisches Modell entwickelt, um die Bruchzähigkeit, basierend auf unmittelbar erfassbaren Materialparametern, vorherzusagen. Im Anschluss wird die Rissspitzenbruchzähigkeit über das Rissöffnungsprofil der Rissspitze berechnet. Hierbei werden die radialen Risse von Vickers-Eindrücken unter einem REM ausgemessen. Abschließend wird auf die aufgenommenen R-Kurven der CT-Experimente eingegangen und die Erkenntnisse aus den Synchrotron Messungen an den Bruchflächen werden diskutiert. Ein Großteil der präsentierten Ergebnisse und Diskussionen wurde in den Publikationen von Vögler *et al.* [208, 209], Webber *et al.* [141] und Denkhaus *et al.* [210] im Rahmen dieser Arbeit veröffentlicht.

4.1. Dielektrische Charakterisierung und allgemeine Gefügeanalyse

Der konkrete Zustand des Materials kann von essentieller Bedeutung für die korrekte Auslegung der experimentell erfassten mechanischen Eigenschaften sein. Aus diesem Grund stellt die Klassifizierung der drei verwendeten Kompositionen die Grundlage aller weiteren Diskussionen dar. Die Bestimmung der relativen Permittivität und deren Temperaturabhängigkeit kann viel über die Art des Zustandes

eines Relaxors bzw. eines Ferroelektrikums verraten (siehe Kapitel 2.3.1.1). Weiterführende Informationen können durch das Messen bei unterschiedlichen Frequenzen und Polungszuständen gewonnen werden.

Auch das Gefüge kann einen großen Einfluss auf die ermittelten Eigenschaften haben. Korngröße und Dichte der Proben werden vor allem durch das Sinterverhalten definiert und beeinflussen auf direkte Weise das ferroelektrische und mechanische Verhalten. Um diesen Einfluss ausschließen zu können, wurden alle Kompositionen nach dem Sintern hinsichtlich Ihrer Korngröße und Dichte untersucht.

4.1.1. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 4.1 zeigt die relative Permittivität von allen drei Kompositionen als Funktion der Temperatur bei unterschiedlichen Messfrequenzen (10^3 Hz, 10^4 Hz, 10^5 Hz und 10^6 Hz). Dabei ist $\varepsilon'_r(T)$ sowohl für gepolte als auch für ungepolte Proben während des Aufheizens dargestellt. Die Permittivität während des Abkühlens ist unabhängig von dem vorausgegangenen Polungsprozess und ist deshalb nur einmal aufgetragen.

Im gepolten Zustand liegen alle drei Kompositionen im ferroelektrischen Zustand vor. Dies ist zum einen durch die nur sehr geringe Frequenzdispersion bzw. deren Fehlen auszumachen. Zum anderen kann in allen Kompositionen ein steiler Anstieg der relativen Permittivität während des Aufheizens beobachtet werden. Dies stellt den Übergang von dem ferroelektrischen Zustand in den ergodischen Relaxorzustand dar.

Für NBT-0,03BT geschieht dies bei $T_{F-R} = 180$ °C, welches sich mit den Messungen von Groszewicz *et al.* [211] deckt. Die sich im Anschluss ausbildende Schulter ist für zahlreiche NBT-basierte Systeme typisch [141, 212]. Eine der Erklärungen für dieses Verhalten basiert auf der Koexistenz von PNRs in mehreren Kristallstrukturen und der daraus folgenden Superposition der unterschiedlichen Relaxationsverhalten und des Übergangs von einer in die andere Phase mit steigender Temperatur [132]. Es wurde gezeigt, dass in NBT-0,03BT bei Raumtemperatur eine rhomboedrischen $R3c$ Struktur vorliegt [127, 213]. Rao *et al.* [213] zeigten mittels Neutronenbeugung, dass in NBT-0,03BT mit erhöhter Temperatur die rhomboedrischen Reflexe verschwinden und Überstruktur-Reflexe auf eine Mischung aus kubischer und tetragonaler ($P4bm$) Phase hinweisen. Dies lässt darauf schließen, dass in NBT-0,03BT oberhalb von T_{F-R} tetragonale PNRs in einer kubischen Matrix vorliegen. Das für RF typische breite Maximum in der Permittivität weist den höchsten Wert bei etwa $T_m = 292$ °C auf. Beim Abkühlen ist ein Hystereseverhalten zu beobachten, wobei der spontane Übergang in die ferroelektrische Phase bei Temperaturen unterhalb von T_{F-R} stattfindet. Die Kurven für das Aufheizen von gepolten und ungepolten Proben sind dagegen fast identisch.

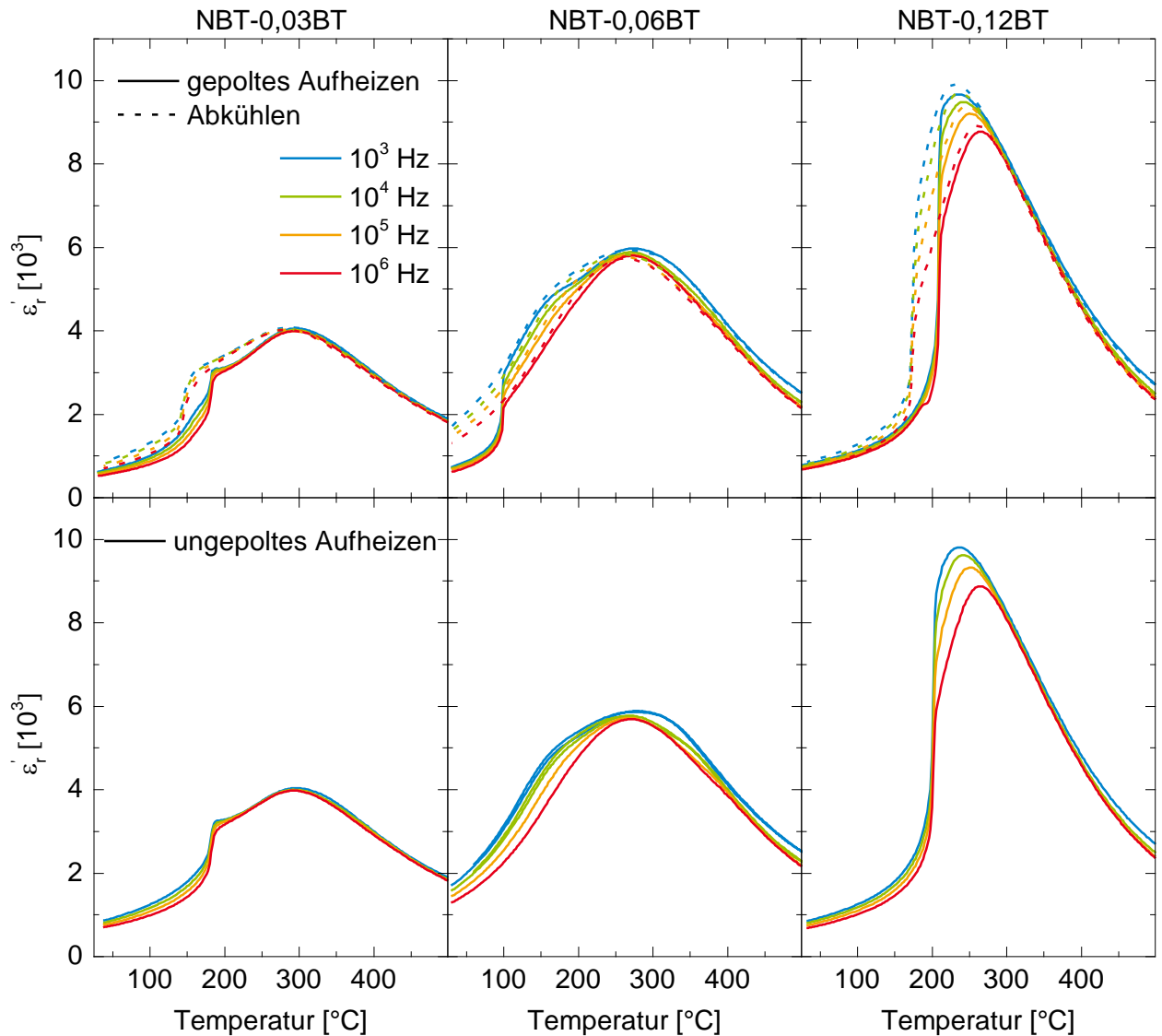


Abbildung 4.1: Relative Permittivität als Funktion der Temperatur für unterschiedliche Frequenzen (10^3 Hz, 10^4 Hz, 10^5 Hz und 10^6 Hz) für (von links nach rechts) NBT-0,03BT, NBT-0,06BT und NBT-0,12BT. Die obere Zeile zeigt $\varepsilon_r'(T)$ für im Voraus gepolte Proben während des Aufheizens und anschließenden Abkühlens. Die untere Zeile zeigt $\varepsilon_r'(T)$ für ungepolte Proben während des Aufheizens.

Im Gegensatz zu NBT-0,03BT, welcher als nicht-kanonischer Relaxor beim Abkühlen spontan eine FE Phase ausbildet, bleibt NBT-0,06BT bei Raumtemperatur weiterhin relaxorferroelektrisch [37]. Dies spiegelt sich in der starken Frequenzdispersion im ungepolten Zustand wider. Es wurde gezeigt, dass durch das Polen eine langreichweitige ferroelektrische $R3c$ Phase induziert werden kann [36, 37, 131, 132]. Aus diesem Grund unterscheiden sich die Permittivitätskurven für den ungepolten und gepolten Zustand stark voneinander. Im gepolten Zustand wird keine Frequenzdispersion bei Raumtemperatur beobachtet. Erst beim Erreichen von $T_{F-R} = 98$ °C löst sich die induzierte langreichweitige FE Struktur auf und das Material geht in den ergodischen Relaxorzustand über. Dies wird von einem starken

Anstieg der Permittivität und einer darauffolgenden Frequenzdispersion begleitet und wurde in vergleichbaren Untersuchungen in einem Temperaturbereich von $T_{F-R} = 95\text{ °C}$ [214] bis $T_{F-R} = 114\text{ °C}$ [215] beobachtet. Dies bedeutet, dass die induzierte ferroelektrische Phase in NBT-0,06BT eine geringere Temperaturstabilität als bei NBT-0,03BT besitzt. Die Gründe für die Ausbildung der Schulter, welche sich einige °C unterhalb von $T_m = 272\text{ °C}$ manifestiert, wurden bereits in Kapitel 2.4.1 erläutert. Genau wie NBT-0,03BT, weist NBT-0,12BT eine spontane Ausbildung einer langreichweitigen FE Ordnung während des Abkühlens auf. Allerdings zeigen strukturelle Untersuchungen, dass diese im Unterschied zu der rhomboedrischen Phase von NBT-0,03BT tetragonal ($P4mm$) ist [124, 127]. Während des Aufheizens wurde für den ungepolten Zustand eine Übergangstemperatur von $T_{F-R} = 200\text{ °C}$ und für den gepolten Zustand von $T_{F-R} = 208\text{ °C}$ bestimmt. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus der Literatur [127, 214] und ist wie NBT-0,03BT deutlich höher als in gepoltem NBT-0,06BT. Das Maximum der Permittivität von NBT-0,12BT zeigt eine wesentlich stärkere Frequenzabhängigkeit als die anderen beiden Kompositionen. So kann eine deutliche Verschiebung von T_m zu höheren Temperaturen mit steigender Frequenz festgestellt werden.

Die charakteristischen Temperaturen sind zusammen mit der relativen Dichte und Korngröße für alle drei Kompositionen in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Dabei liegt die relative Dichte in einem Bereich von $\delta_r = 96\text{ \%} - 99\text{ \%}$ und die durchschnittliche Korngröße zwischen $1,32\text{ }\mu\text{m} - 1,40\text{ }\mu\text{m}$. Xu *et al.* [214] gaben für NBT-0,06BT eine Korngröße von $2\text{ }\mu\text{m}$ an. Aufgrund der geringen Unterschiede im Gefüge, kann in der folgenden Diskussion der mechanischen Eigenschaften ein Einfluss dessen ausgeschlossen werden.

Tabelle 4.1: Charakteristische Temperaturen, Dichte und Korngröße von NBT-*x*BT.

	NBT-0,03BT	NBT-0,06BT	NBT-0,12BT
T_{F-R} [°C] ungepolt/gepolt	181/182	- /98	201/209
$T_m(10^3\text{ Hz})$ [°C] ungepolt/gepolt	298/298	276/274	236/236
δ_r [%]	95	96	99
Korngröße [μm]	1,32	1,40	1,34

4.2. E-Modul und Volumenanteil der polaren Nanoregionen

Der E-Modul ist in mehrfacher Hinsicht für diese Arbeit von großer Bedeutung. Zum einen stellt er eine fundamentale mechanische Materialeigenschaft dar, welche bei der Auslegung und Dimensionierung von Applikationen einen hohen Stellenwert besitzt. So wird er z. B. für numerische Simulationen als Eingangsvariable benötigt, um die Spannungsverteilung und Deformation von Bauteilen realitätsnah zu berechnen. Zum anderen spielt der E-Modul auch für das Bruchverhalten eine entscheidende Rolle. So taucht er in zahlreichen Gleichungen der linear-elastischen Bruchmechanik (Gleichung (14),(15) und (19)), den Modellen für die Umwandlungsverstärkung (Gleichung (26)) und ferroelastische Verstärkung (Gleichung (29)), sowie der Bestimmung der Risspitzenbruchzähigkeit (Gleichung (45)) auf. Um in den Modellen Einflüsse von Temperatur und Polungszustand berücksichtigen zu können, wurde der E-Modul mittels Resonanzfrequenz- und Dämpfungsanalyse sowohl im ungepolten als auch gepolten Zustand in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 800 °C bestimmt. In NBT-0,06BT kann durch das Polen auch der Einfluss der induzierten ferroelektrischen Phase auf den E-Modul untersucht werden.

Des Weiteren soll in diesem Kapitel eine Methode vorgestellt werden, welche, unter Verwendung eines Komposit-Modells, Rückschlüsse auf die Entwicklung des Volumenanteils der PNRs in Abhängigkeit der Temperatur zulässt. Denn trotz der allgemein anerkannten Theorie von PNRs, sind die Mechanismen zur Entstehung, sowie deren Entwicklung in Abhängigkeit der Temperatur bis heute unklar [69, 127, 216, 217]. Um Aufschlüsse darüber zu erhalten, wurden unterschiedliche experimentelle Methoden wie z. B. Neutronenbeugung [64, 218], Brillouin-Spektroskopie [219-221] Raman-Analysen [216] und dielektrische Spektroskopie [217] an bleihaltigen Relaxor-Ferroelektrika durchgeführt. Die Aussagekraft dieser Methoden wird aufgrund der kleinen Größe der PNRs, welche oftmals kleiner als die Kohärenzlänge des einfallenden Strahles ist, oder durch die Überlagerung verschiedener Quellen des dielektrischen Signals wie z. B. ionische und Grenzflächenpolarisierung stark limitiert. Der E-Modul hingegen zeigt aufgrund des direkten Zusammenhangs mit den interatomaren Kräften eine hohe Sensibilität gegenüber kleinen strukturellen Änderungen. Dies wird genutzt, um T_B zu bestimmen und quantitative Aussagen über die Entwicklung des Volumenanteils der PNRs in Abhängigkeit der Temperatur machen zu können.

4.2.1. Vorgehen und Modell

Um den Volumenanteil der PNRs (V_{PNR}) bestimmen zu können, wird das Material als ein isotropes Verbundmaterial angenommen, in welchem die PNRs als sphärische Einschlüsse mit einer tetragonalen ($P4bm$) Struktur in einer nicht-polaren kubischen ($P\bar{3}m$) Matrix vorliegen. Einzeln betrachtet, sollten

die E-Moduln der beiden Phasen (kubische Matrix: $Y_{cub}(T)$, tetragonale PNRs: $Y_{tet}(T)$) mit steigender Temperatur im Messbereich von 25 °C bis 800 °C linear abfallen [89].

Um die lineare Funktion von $Y_{cub}(T)$ zu erhalten, wurde für jede Komposition der lineare Bereich oberhalb des sich ausbildenden Maximums im experimentell bestimmten E-Modul, $Y_{meas}(T)$, mit einer linearen Funktion angepasst. In diesem Temperaturbereich liegt das Material ausschließlich in der kubischen Phase vor. Um die Funktion des E-Moduls der tetragonalen $P4bm$ Struktur zu ermitteln, wurde der gemessene E-Modul von NBT-0,12BT im Temperaturbereich von 25 °C bis 100 °C für die Anpassung verwendet. Dieses Vorgehen ist darin begründet, dass NBT-0,12BT in diesem Temperaturbereich, nach mehreren Phasendiagrammen zu urteilen, in der tetragonalen $P4mm$ Struktur vorliegt [119, 121, 127]. Auch wenn diese nicht exakt der angenommenen $P4bm$ Struktur der PNRs entspricht, wird zwischen diesen beiden tetragonalen Kristallsymmetrien kein signifikanter Unterschied im E-Modul erwartet.

Das Modell mit dem der Volumenanteil der PNRs anschließend berechnet werden konnte, beruht auf dem Komposit-Modell von Weng [222], welches sich wiederum aus der Arbeit von Mori und Tanaka [223] ableitet. In diesem wird der effektive Kompressionsmodul eines isotropen Verbundwerkstoffes mit sphärischen Einschlüssen (κ_{Komp}) durch

$$\kappa_{Komp} = \kappa_M + \frac{\kappa_M V_I}{\frac{3V_M \kappa_M}{3\kappa_M + 4\mu_M} + \frac{\kappa_M}{\kappa_I - \kappa_M}}, \quad (48)$$

beschrieben. Hierbei entsprechen V_M , κ_M und μ_M dem Volumenanteil, Kompressionsmodul und Schubmodul der Matrix und V_I , κ_I und μ_I dem Volumenanteil, Kompressionsmodul und Schubmodul der Einschlüsse (engl.: „inclusions“). Die Kompressions- und Schubmoduln sind über die Poissonzahl mit dem E-Modul über Gleichung (49) und (50) verknüpft.

$$\kappa = \frac{Y}{3(1 - 2\nu)} \quad (49)$$

$$\mu = \frac{Y}{2(1 + \nu)} \quad (50)$$

Zusammen mit der Bedingung, dass die Volumenanteile der Matrix und der Einschlüsse in der Summe Eins ergeben müssen ($V_M + V_I = 1$), ist es möglich, Gleichung (48) nach V_I aufzulösen. Durch Einsetzen von Gleichung (49) und (50), kann V_I in Abhängigkeit von Y und ν von der Matrix, den Einschlüssen und des Verbundmaterials beschrieben werden. Um das Modell auf das NBT- x BT System anwenden zu können und dabei die Temperaturabhängigkeit mit zu berücksichtigen, werden die

Kenngrößen, wie in Tabelle 4.2 dargestellt, substituiert. Als Poissonzahl wurde in allen Fällen ein aus den Literaturangaben gemittelter Wert von $\nu = 0,27$ [224-226] angenommen.

Tabelle 4.2: Substitution der Kenngrößen für das Zwei-Phasen-Kompositmodell mit den messbaren und zu ermittelnden E-Moduln und Volumenanteilen.

Einschlüsse	Matrix	Komposit
$Y_I := Y_{tet}(T)$	$Y_M := Y_{cub}(T)$	$Y_{Komp} := Y_{meas}(T)$
$V_I := V_{PNR}(T)$		

4.2.2. Ergebnisse und Diskussion

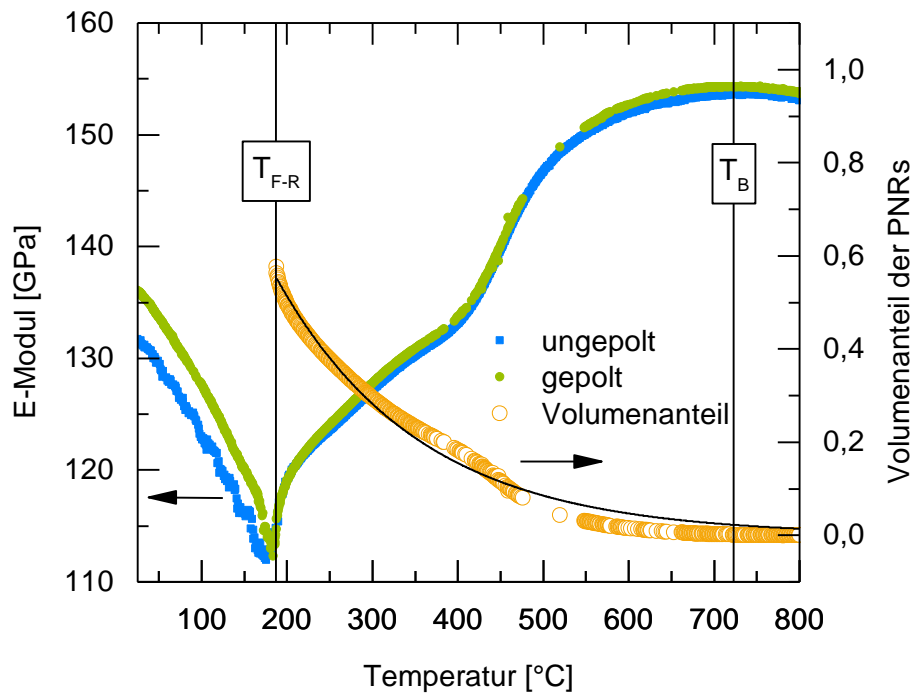


Abbildung 4.2: E-Modul in Abhängigkeit der Temperatur für den ungepolten (blau) und den gepolten (grün) Zustand während des Aufheizens, sowie die Entwicklung des Volumenanteils der PNRs (orange) für NBT-0,03BT.

In Abbildung 4.2 ist der E-Modul von NBT-0,03BT als Funktion der Temperatur dargestellt. Im ungepolten Zustand beträgt der E-Modul bei Raumtemperatur $Y = 131$ GPa. Mit steigender Temperatur nimmt der E-Modul zunächst ab und es bildet sich ein scharfes Minimum bei 175 °C, welches in guter Übereinstimmung mit der aus den dielektrischen Messungen ermittelten Übergangstemperatur T_{F-R} liegt.

Die gepolte Probe zeigt eine Erhöhung des E-Moduls von etwa 10 GPa bei Raumtemperatur. Dieses Verhalten wurde bereits in PZT beobachtet [227]. Dies kann durch die Anisotropie des E-Moduls erklärt werden. Durch die unterschiedlich langen Gitterabstände der Einheitszelle sind die interatomaren Bindungen je nach kristallographischer Richtung unterschiedlich groß. Im ungepolten Zustand wird durch die zufällige Orientierung der Einheitszellen (bzw. Domänen) ein mittlerer E-Modul gemessen. Durch die Polungsrichtung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der akustischen Welle sind die kürzeren Gitterabstände überwiegend parallel zur Ausbreitungsrichtung ausgerichtet. Dies sorgt dafür, dass der gemessene E-Modul im Vergleich zum ungepolten Zustand leicht erhöht ist. Folglich sollte bei einer Polung in Längsrichtung und somit parallel zur Ausbreitungsrichtung der gemessene E-Modul niedriger sein. Dies konnte aufgrund der, für das Polen benötigten, hohen elektrischen Spannung nicht untersucht werden.

Des Weiteren kann festgestellt werden, dass sich T_{F-R} im gepolten Zustand um etwa $\sim 10^\circ\text{C}$ zu höheren Temperaturen verschiebt. Die Ausrichtung der Domänen erhöht das interne elektrische Feld und somit die Energiebarriere, welche nötig ist, um die FE Strukturen aufzulösen. Oberhalb von T_{F-R} zeigen sowohl die ungepolte als auch die gepolte Probe den gleichen Verlauf, was darauf hinweist, dass es keine strukturellen Unterschiede mehr gibt. Der E-Modul steigt monoton mit einer Änderung in der Steigung bei etwa 410°C . Der physikalische Grund für diese Änderung konnte bis jetzt noch nicht eindeutig geklärt werden: Cordero *et al.* [228] begründeten diesen mit dem Einsetzen eines Phasenübergangs von der tetragonalen in die kubische Phase. Carpenter *et al.* [96] beobachteten ebenfalls eine Änderung in der Steigung beim Abkühlen in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ und erklärten diese mit der Kondensierung von quasistatischen PNRs.

An dieser Stelle soll betont werden, dass die stetige Erhöhung des E-Moduls mit den strukturellen Veränderungen, im Speziellen mit der Entwicklung der PNRs zusammenhängt. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil der PNRs ab. Da diese im Verhältnis zur kubischen Matrix weicher sind, nimmt der gemessene effektive E-Modul zu. Die Burns Temperatur von NBT-0,03BT liegt laut Suchanicz und Kruzina bei $T_B \sim 421^\circ\text{C}$ [229]. Dies würde bedeuten, dass oberhalb dieser Temperatur, der E-Modul aufgrund der Erweichung der kubischen Phase linear abnehmen sollte [96]. Die hier präsentierten Messungen zeigen allerdings deutlich, dass Y bis zu einer Temperatur von 723°C weiter zunimmt. Erst danach setzt ein linearer Abfall ein. Daraus lässt sich schließen, dass auch oberhalb von 421°C noch lokale Verzerrungen vorliegen bzw. die PNRs sich noch nicht komplett aufgelöst haben. Diese Annahme wird durch Studien mittels Neutronenstreuung an bleihaltigen Relaxoren von Egami *et al.* [69] unterstützt. Die Autoren beobachteten Verzerrungen in der Struktur bei Temperaturen, die einige hundert $^\circ\text{C}$ oberhalb der bis dahin angenommenen Burns Temperatur liegen. Des Weiteren zeigten TEM Studien an NBT- x BT Keramiken lokale Verzerrungen in der Hoch-Temperatur Region [127]. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die Burns Temperatur, analog zu der Vorgehensweise

von Carpenter *et al.* [96], am Maximum des E-Moduls bestimmt ($T_B=723\text{ °C}$). Dieses Vorgehen wird zusätzlich durch Tsukada und Kojima [93] sowie Smirnova *et al.* [97] unterstützt, welche T_B anhand der Abweichung vom linearen Verhalten der Brillouin Verschiebung [93] sowie der Ausbreitungsgeschwindigkeit von longitudinalen Ultraschallwellen [97] in bleihaltigen Relaxoren bestimmt haben.

Um die Entwicklung der PNRs als Funktion der Temperatur zu beschreiben, wurde der Volumenanteil nach dem vorgestellten Komposit-Modell berechnet. Dieser ist ebenfalls in Abbildung 4.2 dargestellt und zeigt ein mit der Temperatur abfallendes Verhalten. Mathematisch kann dieses in erster Näherung mit einem einfachen exponentiellen Abfall beschrieben werden:

$$V_{PNR}(T) = V_0 e^{-(T-T_0)/\lambda} \quad (51)$$

Hierbei entspricht $\lambda = 167\text{ °C}$ der Abklingkonstante und $V_0 = 0,55$ dem anfänglichen Volumenanteil der PNRs bei $T_0 = T_{F-R}$. Bei Temperaturen, nahe T_B strebt der Volumenanteil der PNRs gegen Null.

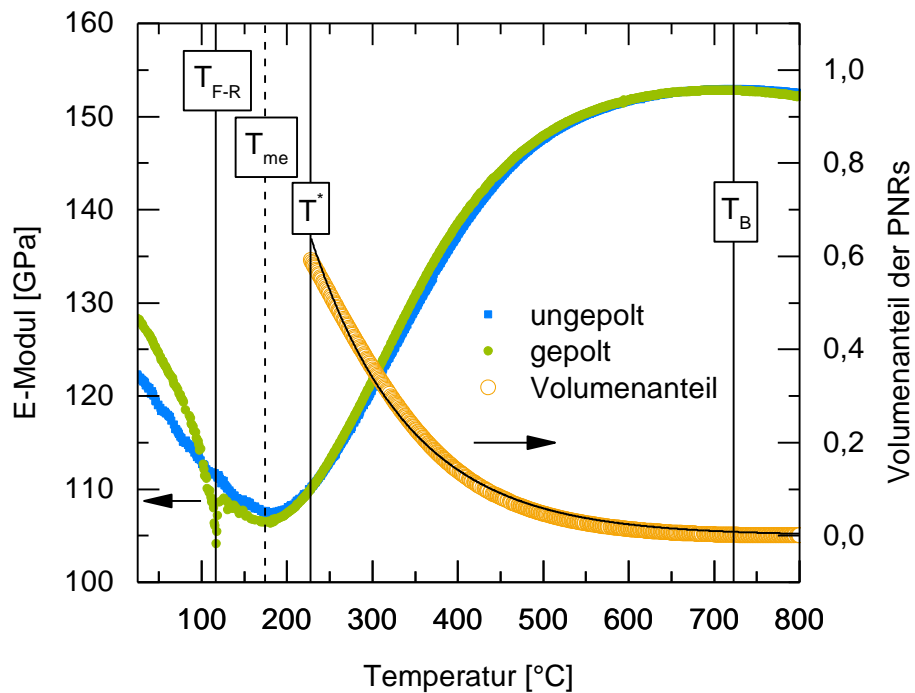


Abbildung 4.3: E-Modul in Abhängigkeit der Temperatur für den ungepolt (blau) und den gepolt (grün) Zustand während des Aufheizens, sowie die Entwicklung des Volumenanteils der PNRs (orange) für NBT-0,06BT.

Abbildung 4.3 zeigt das temperaturabhängige Verhalten des E-Moduls für NBT-0,06BT. Im Unterschied zu NBT-0,03BT, welcher als nicht-kanonischer Relaxor beim Abkühlen spontan eine FE Phase ausbildet, bleibt NBT-0,06BT auch bei Raumtemperatur weiterhin relaxorferroelektrisch [37].

Strukturelle Untersuchungen haben gezeigt, dass dabei sowohl tetragonale $P4bm$ als auch rhomboedrische $R3c$ PNRs in einer kubischen $Pm\bar{3}m$ Matrix vorliegen [36, 131, 132, 230]. Beim Polen kann allerdings eine langreichweitige FE $R3c$ Phase induziert werden [36, 37, 131, 132]. Dadurch unterscheidet sich das Verhalten des E-Moduls beim anschließenden Erhitzen. So bildet sich in der gepolten Probe ein scharfes Minimum bei 117 °C, welches analog zu NBT-0,03BT den Übergang in den ergodischen Relaxorzustand beschreibt. In der ungepolten Messung fehlt dieses. Dieser Vergleich zeigt auf, wie die temperaturabhängige Messung von Y genutzt werden kann um T_{F-R} zu ermitteln.

Bei etwa 175 °C bildet sich ein breites Minimum unabhängig vom Polungszustand aus. Dieses Minimum (T_{me}) korreliert mit der vorgefundenen Ausbildung der Schulter in der Permittivität und wurde auch in anderen Studien nachgewiesen [228, 231]. Yao *et al.* [231] interpretierten das breite Minimum als Resultat eines Übergangs in einen eingefrorenen, makroskopisch ungeordneten, ferroischen Glas-Zustand mit einer lokalen, kurzreichweitigen Ordnung (engl.: „strain glass transition“). Dieses Modell unterscheidet sich von dem in dieser Arbeit angenommenen physikalischen Modell, in welchem von einer diffusen Phasentransformation der PNRs von der $R3c$ zur $P4bm$ Struktur ausgegangen wird [132].

Vergleicht man die Absolutwerte von Y für NBT-0,06BT unterhalb von T_{F-R} , so ergeben sich wie bei NBT-0,03BT erhöhte Werte für die gepolte Probe. Allerdings gleichen sich die beiden E-Modul Kurven nicht direkt oberhalb von T_{F-R} an, sondern erst ab einer Temperatur von $T^* = 225$ °C. Der Unterschied im Bereich $T_{F-R} < T < T^*$ lässt vermuten, dass sich die beiden Proben aufgrund des Polens auf struktureller Ebene unterscheiden. Dies kann durch einen Restanteil von stabilen ferroelektrischen Domänen als auch durch einen höheren Anteil von rhomboedrischen PNRs im gepolten Zustand erklärbar sein. Dazu passt, dass auch der piezoelektrische Koeffizient [39, 232] und ein messbarer Depolarisationsstrom [233] in NBT-0,06BT oberhalb von T_{F-R} beobachtet wurden.

Dies bedeutet, dass die Berechnung des Volumenanteils der PNRs, basierend auf dem 2-Phasen-Kompositmodell lediglich für Temperaturen $T > T^*$ angewendet werden kann. Erst ab dieser Temperatur kann davon ausgegangen werden, dass das Material ausschließlich tetragonale PNRs in einer kubischen Matrix aufweist. Der exponentielle Fit mit $T_0 = T^*$ beschreibt die Entwicklung des Volumenanteils mit einem anfänglichen Volumenanteil von $V_0 = 0,64$ und einer Abklingkonstante von $\lambda = 114$ °C. Das Maximum von Y liegt bei $T_B = 704$ °C, was etwa 100 °C über den Literaturangaben von T_B liegt [127, 228].

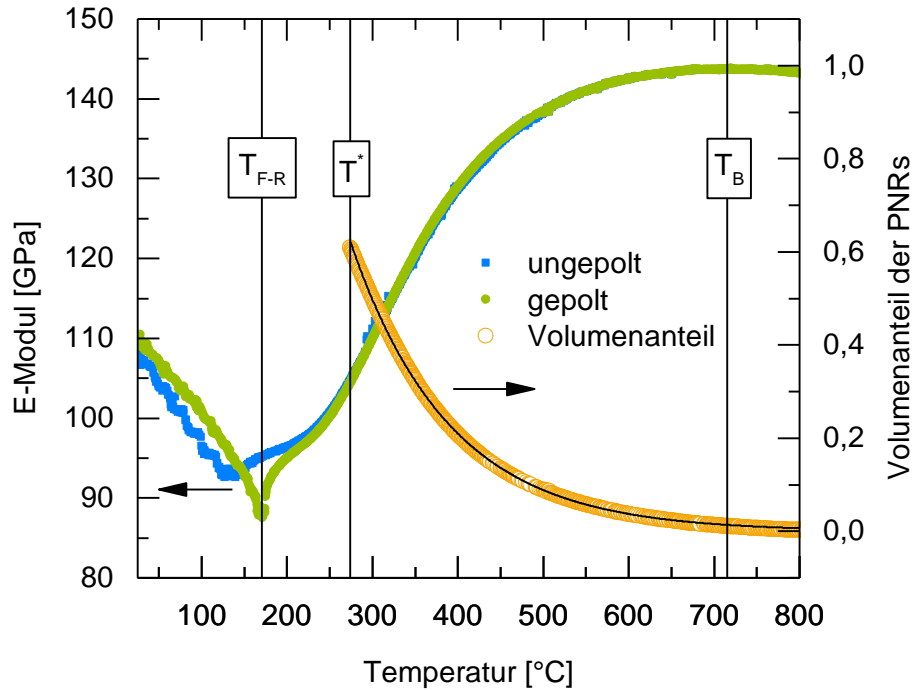


Abbildung 4.4: E-Modul in Abhängigkeit der Temperatur für den ungepolten (blau) und den gepolten (grün) Zustand während des Aufheizens, sowie die Entwicklung des Volumenanteils der PNRs (orange) für NBT-0,12BT.

Analog zu dem Verhalten von NBT-0,03BT, weist ungepoltes NBT-0,12BT eine spontane Ausbildung einer langreichweitigen ferroelektrischen Ordnung während des Abkühlens auf. Allerdings zeigen strukturelle Untersuchungen, dass diese im Gegensatz zu der rhomboedrischen Phase von NBT-0,03BT, tetragonal ($P4mm$) ist [124, 127].

Der FE \rightarrow RF Phasenübergang wird beim Aufheizen sowohl in der Permittivität (Abbildung 4.1) durch einen steilen Anstieg, als auch im E-Modul durch ein Minimum präsentiert (Abbildung 4.4). Dabei wird deutlich, wie das Polen eine Verschiebung von T_{F-R} von 140 °C auf 175 °C zur Folge hat. Außerdem ist das Minimum bei der gepolten Probe ausgeprägter. Dies könnte darin begründet sein, dass im ungepolten Zustand beim Abkühlen nur ein unvollständiger Übergang in die ferroelektrische Phase stattfindet. Durch das Polen wird der Anteil der langreichweitigen Domänen erhöht. Ähnlich wie bei NBT-0,06BT, ist der weitere Verlauf von Y oberhalb von T_{F-R} nicht direkt deckungsgleich, sondern erst bei $T^* = T_0 = 274$ °C. Der temperaturabhängige Volumenanteil der PNRs lässt sich wie bereits bei NBT-0,03BT und NBT-0,06BT sehr gut durch den exponentiellen Abfall (Gleichung (51)) beschreiben. Dabei ergibt sich ein anfänglicher Volumenanteil von $V_0 = 0,62$ und eine Abklingkonstante von $\lambda = 116$ °C. Die Burns Temperatur wird bei NBT-0,12BT auf $T_B = 715$ °C bestimmt und liegt damit bei ähnlichen Temperaturen wie die beiden anderen Kompositionen.

Die anfänglichen Volumenanteile der PNRs für NBT- x BT liegen zwischen 0,55 und 0,64 für alle drei Kompositionen. Aufgrund der experimentell schwierigen Bestimmung des Volumenanteils der PNRs gibt es aktuell kaum Vergleichsliteratur. Groszewicz *et al.* [131] benutzten Kernspinresonanzspektroskopie und bestimmten somit den Volumenanteil der nicht-kubischen Phase von NBT-0,06BT auf 0,75. Allerdings bezieht sich dieser Wert auf Raumtemperatur und sollte aus diesem Grund höher liegen als der in dieser Arbeit ermittelte Anteil bei T^* . Jeong *et al.* [64] nutzten Neutronenstreuung an $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Pulver und ermittelten einen Volumenanteil der PNRs von 0,30 bei Raumtemperatur, der mit steigender Temperatur über einen sehr breiten Abfall von $\sim 500^\circ\text{C}$ auf Null sank.

Abbildung 4.5 zeigt die gemessenen E-Moduln von ungepolten NBT- x BT bei Raumtemperatur im Vergleich mit den in der Literatur [188, 228, 234] bestimmten Werten. Insgesamt lässt sich eine gute Übereinstimmung der E-Moduln feststellen. Weiterhin kann eine Abnahme von $\sim 19\%$ zwischen NBT-0,03BT und NBT-0,12BT beobachtet werden.

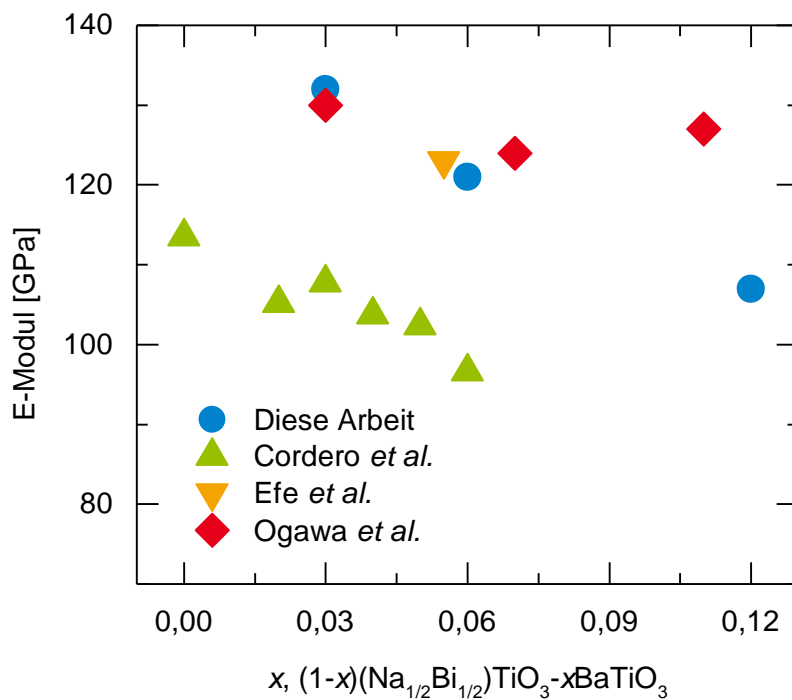


Abbildung 4.5: E-Modul von NBT- x BT bei Raumtemperatur: In dieser Arbeit mittels RFDA bestimmte Werte (blau), von Cordero *et al.* [228] (grün), von Efe *et al.* [188] (orange) und Ogawa *et al.* [234] (rot).

4.2.3. Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Aufnahme des E-Moduls als Funktion der Temperatur in allen drei Kompositionen genutzt werden konnte, um die FE \rightarrow RF Übergangstemperatur, in Übereinstimmung mit den erhobenen Daten aus den Permittivitätsmessungen, bestimmen zu können. Dies gilt insbesondere auch für den Nachweis in kanonischen Relaxoren, wie NBT-0,06BT, in denen die ferroelektrische Phase durch einen vorangegangenen Polungsprozess induziert wurde. Des Weiteren wurde die hohe Sensitivität des E-Moduls sowie der hohe messbare Temperaturbereich genutzt, um T_B zu bestimmen. Die somit bestimmte Burns Temperatur liegt im Mittel bei $T_B = 714$ °C und somit höher als in der Literatur angegeben. Zuletzt wurde ein neues Vorgehen präsentiert, um aus den ermittelten E-Moduln quantitative Rückschlüsse auf die Entwicklung des Volumenanteils der PNRs ziehen zu können. Dafür wurde ein Zwei-Phasen-Kompositmodell eingeführt. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Entwicklung durch einen exponentiellen Abfall beschrieben werden kann, welcher einen anfänglichen Volumenanteil der PNRs bei $T = T_0 = T^*$ von $V_0 = 0,55 - 0,64$ für NBT- x BT ergab.

4.3. Spannungs-Dehnungs-Kurven

Um Abschätzungen über die Höhe der ferroelastischen Verstärkung machen zu können, werden neben dem E-Modul noch die materialspezifischen ferroelastischen Eigenschaften benötigt. Hierzu wurden für alle drei Kompositionen uniaxiale Spannungs-Dehnungs-Kurven aufgenommen. Neben den Kurven für Raumtemperatur, wurde für NBT-0,03BT zusätzlich der Einfluss der Temperatur auf das ferroelastische Schaltverhalten untersucht.

4.3.1. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 4.6 zeigt das nicht-lineare Dehnungsverhalten von ungepolten und gepolten NBT- x BT beim Aufbringen einer uniaxialen Druckspannung bei Raumtemperatur. Bei der Messung für gepoltes NBT-0,06BT wurden Setzungseffekte zu Beginn des Belastungszyklus korrigiert und die Kurve parallel zur Dehnungsachse verschoben, um zu garantieren, dass die lineare Extrapolation des anfänglich linearen Bereiches den Nullpunkt schneidet.

Bei allen drei Kompositionen kann beim Aufbringen der mechanischen Last eine anfänglich lineare Antwort des Materials beobachtet werden. Dieses Materialverhalten wird durch das Hooke'sche Gesetz beschrieben. Liegt eine ferroelastische langreichweitige Ordnung vor, wie in dem Fall von NBT-0,03BT, NBT-0,12BT und bei gepoltem NBT-0,06BT, kommt es bei einem weiteren Anstieg der

Druckspannungen zu nicht-180° Domänenwandbewegungen und das Materialverhalten weicht von dem linearen Verhalten ab [235-237].

Die Koerzitivspannung ist dabei nach Definition am Punkt mit der höchsten Schaltrate (dem Wendepunkt) definiert [39]. Das Materialverhalten von ungepoltem NBT-0,06BT sieht dem der anderen beiden Kompositionen sehr ähnlich, wobei ungepoltes NBT-0,06BT sich im nicht-ergodischen Relaxorzustand befindet. Hier deutet der Wendepunkt die Transformationsspannung (σ_t) an, welche nötig ist, um die ferroelektrische Phase zu induzieren [38, 140, 141]. Bei der Entstehung der langreichweitigen Domänen orientieren sich diese direkt senkrecht zur Belastungsrichtung, was ebenfalls zu einer nicht-linearen Zunahme der Dehnung führt [38, 140, 141].

Um die Spannung am Wendepunkt unabhängig von der vorliegenden Phase und dem zugrunde liegenden Effekt einheitlich benennen zu können, wird diese für den späteren Nutzen als Grenzwertspannung (σ_{th}) bezeichnet.

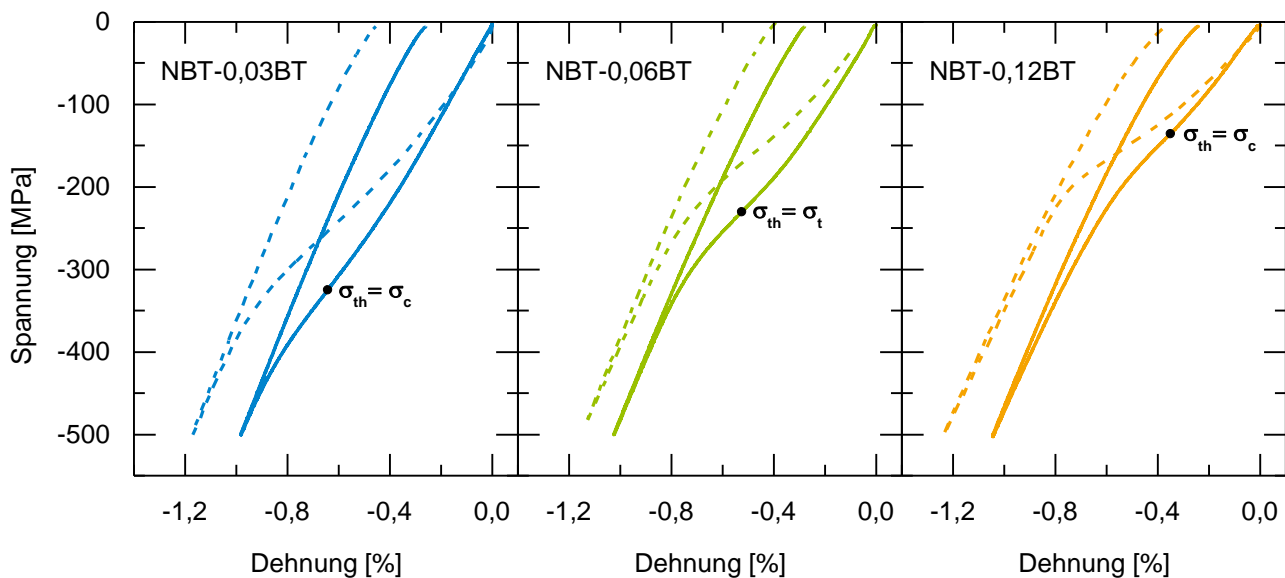


Abbildung 4.6: Spannungs-Dehnungs-Kurven unter uniaxialer Druckspannung für den ungepolten (durchgezogene Linie) und gepolten (gestrichelte Linie) Zustand bei Raumtemperatur.

Unabhängig davon ob Domänen schalten oder diese induziert werden, kommt es bei weiterer Spannungserhöhung zu einem Saturieren des Effektes und ein lineares Spannungs-Dehnungs-Verhalten, dem Hooke'schen Gesetz folgend, tritt ein. Beim Entlasten der Probe schaltet ein gewisser Prozentsatz der Domänen aus energetischen Gründen zurück und reduziert damit die absolute Dehnung. Die Dehnung, die bei vollständiger Entlastung der Probe gemessen wird, wird als remanente Dehnung bezeichnet und ist zusammen mit der Grenzwertspannung und dem gemessenen E-Modul aus Kapitel 4.2 in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Tabelle 4.3: E-Modul und ferroelastische Materialkennwerte für ungepoltes und gepoltes NBT- x BT bei Raumtemperatur.

	NBT-0,03BT	NBT-0,06BT	NBT-0,12BT
Y [GPa] ungepolt/gepolt	131/136	122/128	107/110
S_r^c [%] ungepolt/gepolt	-0,26/-0,45	-0,28/-0,39	-0,24/-0,37
σ_{th} [MPa] ungepolt/gepolt	-322/-254	-230/-160	-134/-155

Von den ferroelastischen Eigenschaften ähnelt NBT- x BT am ehesten einer ferroelastisch hart dotierten Piezokeramik, welche sich im Vergleich zu ferroelastisch weich dotierten Keramiken durch eine höhere Koerzitivspannung und kleinere remanente Dehnungen auszeichnet. Dabei übertreffen die beobachteten Koerzitiv- und Transformationsspannungen die von ferroelastisch hartem PZT (σ_c ("hartes" PZT) = -100 MPa bis -140 MPa) [235, 237-239], was NBT- x BT widerstandsfähiger gegenüber mechanischer Depolarisierung macht. Auf der anderen Seite sind die ferroelastisch harten Eigenschaften von NBT- x BT ungeeignet, um eine hohe ferroelastische Verstärkung während des Risswachstums zu erwarten.

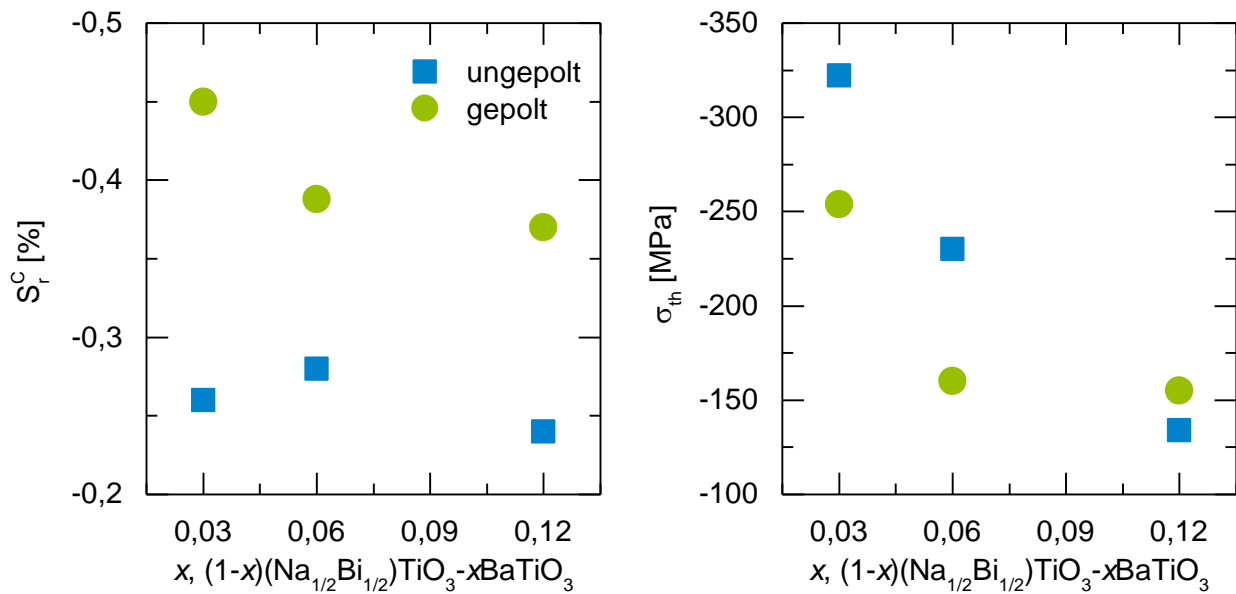


Abbildung 4.7: Remanente Dehnung (links) sowie Grenzwertspannung (rechts) für NBT- x BT im ungepolten (blau) und gepolten (grün) Zustand bei Raumtemperatur.

In Abbildung 4.7 sind die remanente Dehnung und die Grenzwertspannung für den ungepolten und gepolten Zustand gemeinsam aufgetragen. Das Polen parallel zu der Belastungsrichtung sorgt für eine einheitliche Ausrichtung der Domänen und dem Entstehen von Restspannungen im Material. Diese

Restspannungen sorgen dafür, dass die Koerzitivspannung herabgesenkt wird [240-242]. Gleichzeitig steigt die remanente Dehnung, da mehr Domänen durch die aufgebrachte Spannung geschaltet werden können. Der Vergleich der Grenzwertspannung in NBT-0,06BT deutet darauf hin, dass die Transformationsspannung (ungepolte Probe) höher als die Koerzitivspannung (gepolte Probe) ist. Das bedeutet, dass das Induzieren der ferroelastischen langreichweitigen Ordnung eine höhere Energiebarriere besitzt, als das Schalten der Domänen. Dies ist analog zu den Erkenntnissen, welche aus den ferroelektrischen Hysteresen gezogen werden können. Aus diesen kann beobachtet werden, dass die benötigte Transformationsfeldstärke einer Neukurve höher ist, als die Koerzitivfeldstärke für das darauffolgende Schalten [40].

Abbildung 4.8 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurven von NBT-0,03BT bei drei unterschiedlichen Temperaturen. Die Temperaturen wurden so gewählt, um den Einfluss der Temperatur in der ferroelektrischen Phase unterhalb von T_{F-R} , sowie das Verhalten im ergodischen Relaxorzustand untersuchen zu können. Es kann beobachtet werden, dass die Hysterese mit zunehmender Temperatur abnimmt. Bei 220 °C ist keine remanente Dehnung mehr feststellbar, was eine Bestätigung für den vorliegenden ergodischen Relaxorzustand ist. Die charakteristischen Werte sind in Tabelle 4.4 aufgelistet und zu einer besseren Veranschaulichung in Abbildung 4.9 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

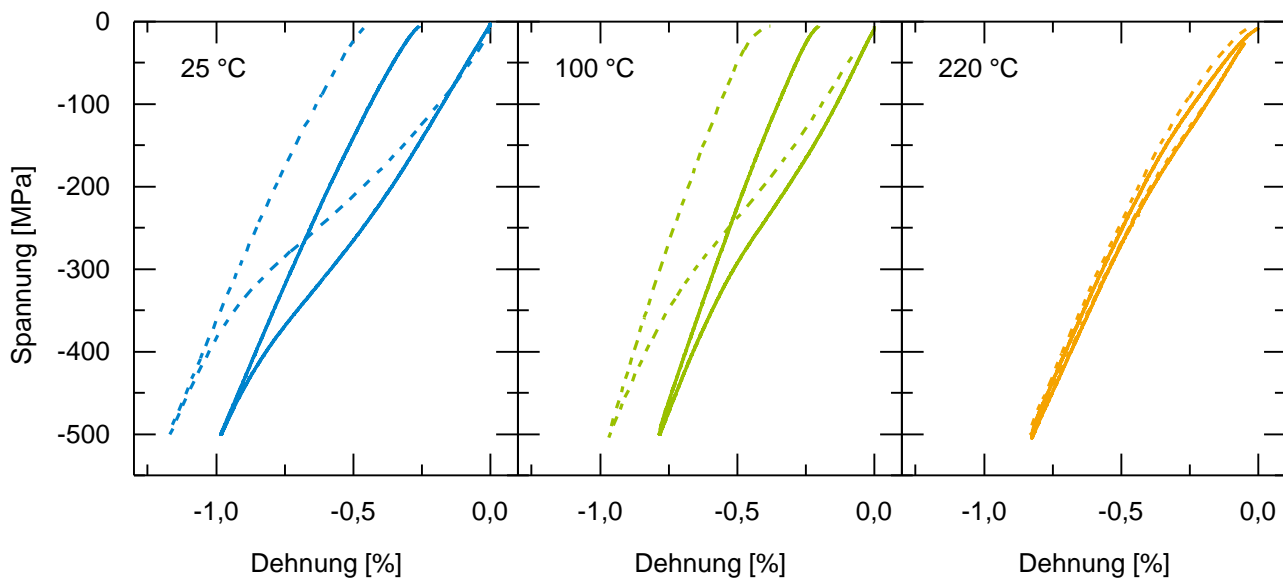


Abbildung 4.8: Spannungs-Dehnungs-Kurven unter uniaxialer Druckspannung für den ungepolten (durchgezogene Linie) und gepolten (gestrichelte Linie) Zustand von NBT-0,03BT bei unterschiedlichen Temperaturen.

Tabelle 4.4: E-Modul und ferroelastische Materialkennwerte für ungepoltes und gepoltes NBT-0,03BT bei unterschiedlichen Temperaturen.

	$T = 25\text{ °C}$	$T = 100\text{ °C}$	$T = 220\text{ °C}$
Y [GPa] ungepolt/gepolt	131/136	123/128	107/110
S_r^C [%] ungepolt/gepolt	-0,26/-0,45	-0,20/-0,38	0/0
σ_{th} [MPa] ungepolt/gepolt	-322/-254	-234/-245	-138/-129

Die Abnahme der Koerzitivspannung mit steigender Temperatur kann durch die sinkende Energiebarriere, welche für das Schalten überwunden werden muss, erklärt werden. Die zusätzliche thermische Energie als auch die kleiner werdende spontane Dehnung der Einheitszellen sorgen dafür, dass die Energiebarriere zwischen den Orientierungen abnimmt. Die Abnahme der spontanen Dehnung ist auch der Grund dafür, dass die remanente Dehnung bei einer Erhöhung der Temperatur von 25 °C auf 100 °C abnimmt. Außerdem können durch die erhöhte Temperatur mehr Rückschaltprozesse stattfinden, was die remanente Dehnung weiter senkt.

Bei 220 °C wurde sowohl für den ungepolten als auch gepolten Zustand eine remanente Dehnung von $S_r^C \cong 0$ beobachtet. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der E-Modul Messungen, aus denen ersichtlich wurde, dass das Polen bei dieser Temperatur keinen remanenten Einfluss mehr besitzt. Ehara *et al.* [38] beobachteten in NBT-BKT mittels uniaxialer Druckversuche bei erhöhten Temperaturen einen mechanisch induzierten reversiblen Übergang aus dem ergodischen Relaxorzustand in die ferroelektrische Phase. Dieser macht sich durch zwei Wendepunkte, der erste beim Belasten (RF→FE) und der zweite beim Entlasten (FE→RF), in der Spannungs-Dehnungs-Kurve bemerkbar. Der Wendepunkt beim Belasten kann in NBT-0,03BT ebenfalls beobachtet werden. Dies spricht dafür, dass bei 220 °C, analog zu NBT-BKT, eine langreichweitige ferroelektrische Ordnung induziert werden kann. Jedoch bleibt der Wendepunkt beim Entlasten aus. Dies bedeutet, dass entweder ein fließender Zerfall der ferroelektrischen Ordnung während des Entlastens geschieht, oder dass der Übergang aufgrund der Messunsicherheit nicht mehr aufgelöst werden kann. Temperaturabhängige uniaxiale Druckversuche von NBT-0,06BT wurde von Webber *et al.* [140] veröffentlicht. Zu diesem Zeitpunkt gingen die Autoren allerdings noch nicht von einem Relaxorverhalten aus. Die experimentell ermittelten Spannungs-Dehnungs-Kurven bei Temperaturen, bei denen, nach heutigen Erkenntnissen, das Material im ergodischen Relaxorzustand vorliegt, zeigen allerdings ein sehr ähnliches Verhalten, wie sie für NBT-0,03BT beobachtet wurden [140].

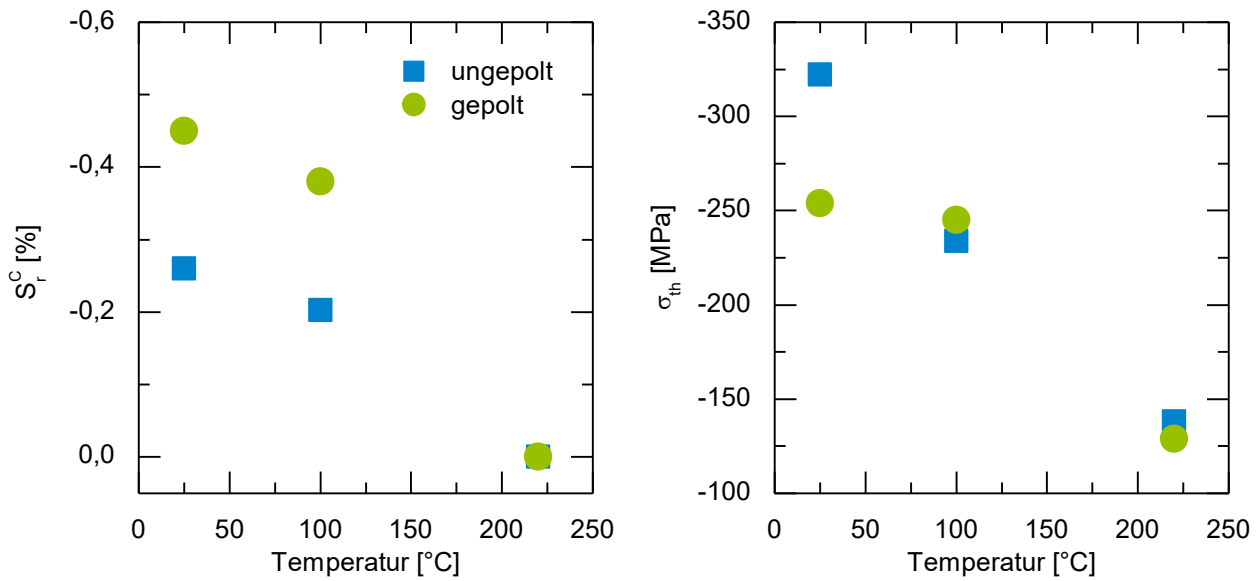


Abbildung 4.9: Remanente Dehnung (links) sowie Grenzwertspannung (rechts) als Funktion der Temperatur für NBT-0,03BT im ungepolt (blau) und gepolt (grün) Zustand.

4.3.2. Zusammenfassung

Mithilfe von uniaxialen Druckversuchen wurde gezeigt, dass NBT- x BT als ferroelastisch harte Piezokeramik bezeichnet werden kann. Selbst die kleinste gemessene Koerzitivspannung von -134 MPa liegt im oberen Bereich von vergleichbaren ferroelastisch harten PZT Keramiken. Des Weiteren konnte gezeigt werden, wie ähnlich die Spannungs-Dehnungs-Kurven von NBT- x BT in der FE Phase (NBT-0,03BT und NBT-0,12BT) und im nicht-ergodischen Zustand (NBT-0,06BT) sind, obwohl das nicht-lineare Dehnungsverhalten von zwei unterschiedlichen physikalischen Vorgänge hervorgerufen wird. Anhand von gepolt NBT-0,06BT wurde deutlich, dass die Transformationsspannung höher ist als die Koerzitivspannung. Das Temperaturverhalten von NBT-0,03BT entspricht im FE Temperaturbereich dem von klassischen Ferroelektrika. Schon knapp oberhalb von T_{F-R} sinkt die remanente Dehnung jedoch direkt auf Null.

4.4. Bruchzähigkeit von kurzen Oberflächenrissen

Dieses Kapitel umfasst die Ergebnisse der ermittelten Bruchzähigkeiten mittels SCF-Methode von NBT- x BT. Dabei wurden sowohl alle drei Kompositionen bei Raumtemperatur im ungepolt sowie gepolt Zustand, als auch die Bruchzähigkeit für NBT-0,03BT bei Temperaturen unterhalb und oberhalb von T_{F-R} untersucht.

Die SCF-Methode wurde gewählt, da sie mehrere Vorteile besitzt: (i) Die eingebrachten Risse sind kurz und sehr scharf, was natürlichen Rissen sehr nahe kommt. (ii) Die Rissgeometrie kann sehr gut ausgemessen werden und ist gut definiert. (iii) Die Methode kommt ohne zusätzliche Kalibrierungsfaktoren aus [243, 244]. (iv) Einflüsse wie erhöhte Temperatur und der Polungszustand der Proben können berücksichtigt werden. (v) Sie ist eine anerkannte Methode, welche im Unterschied zu der häufig verwendeten IF-Methode, im aktuellen Buch der ASTM Standards steht [204].

Des Weiteren wird ein theoretisches Modell präsentiert, welches genutzt wird, um die Bruchzähigkeit anhand von ermittelbaren Materialeigenschaften, wie dem E-Modul (Kapitel 4.2) und den ferroelastischen Kenngrößen (Kapitel 4.3), abzuschätzen. Besonderheit dieses Modells ist, dass keine zusätzlichen künstlichen Anpassungsparameter verwendet werden und es sowohl für klassische Ferroelektrika als auch ferroelektrische Relaxoren angewendet werden kann.

4.4.1. Theoretisches Modell zur Bestimmung der Bruchzähigkeit

Das theoretische Modell basiert auf der für Ferroelektrika adaptierten Gleichung (29), welche K_μ in Abhängigkeit von Y' , S_{eff} , h und ν beschreibt. Die effektive Dehnung kann, wie bereits in Kapitel 2.5.4 erklärt, durch S_r^T ersetzt werden und kann durch eine weitere Substitution (Gleichung (12)) mit der messbaren Größe S_r^C ausgedrückt werden. Die Höhe der Prozesszone kann nach Gleichung (27) unter Berücksichtigung des vorliegenden Belastungszustandes (Gleichung (28)) beschrieben werden. Dabei wird für K_I der Plateauwert K_{IR}^{max} angenommen, um auch für K_μ den maximalen Wert K_μ^{max} zu erhalten. Anschließend wird Gleichung (22) nach K_μ^{max} umgestellt und ebenfalls in Gleichung (29) eingesetzt. Somit kann die erhaltene Gleichung nach K_{IR}^{max} aufgelöst werden und lautet:

$$K_{IR}^{max} = \frac{-0,22Y'\tau S_r^C \sqrt{B} K_{I0}}{0,22Y'\tau S_r^C \sqrt{B} + (1 - \nu)|\sigma_{th}|} + K_{I0} \quad (52)$$

Der Betrag von σ_{th} kann verwendet werden, da die Grenzwertspannungen unter Zug- und Druckbelastung vom Betrag her als gleich angenommen werden können [52]. Wichtig für die Anwendung des Modells ist die Wahl von τ . Für ungepolte Ferroelektrika wie NBT-0,03BT und NBT-0,12BT kann $\tau=1,37$ angenommen werden, um die gemessene remanente Dehnung unter Druckbelastung auf die remanente Dehnung unter Zugbelastung umzurechnen [52, 56]. Die gemessene remanente Dehnung der gepolten Proben hingegen kann direkt, also mit einem $\tau=1$ verwendet werden. Um dies zu verstehen, muss der Polungszustand der SCF-Versuche denen der uniaxialen Druckversuche gegenübergestellt werden. Für den Fall der Druckversuche wurden die

Proben vor der Aufnahme der Spannungs-Dehnungs-Kurven, parallel zur Belastungsrichtung gepolt. Somit wurde die Anzahl der möglichen nicht-180° Schaltvorgänge maximiert. Die SCF-Proben wurden vor dem Belasten in der Rissebene senkrecht zur Rissausbreitungsrichtung gepolt. Somit war auch in diesem Fall die Anzahl der möglichen ferroelastischen Schaltvorgänge während des Rissfortschrittes maximiert, welche vom Betrag her die gleiche remanenten Dehnung erzeugen sollten wie bei den gepolten Druckversuchen. Dies gilt nicht nur für NBT-0,03BT und NBT-0,12BT, sondern auch für die gepolten NBT-0,06BT Proben, da bei diesen nach dem Polen eine vergleichbare orientierte ferroelektrische Ordnung vorliegt. Dahingegen muss der Fall für den nicht-ergodischen Relaxorzustand von ungepolten NBT-0,06BT separat betrachtet werden. Es wird angenommen, dass sich die spannungsinduzierte ferroelektrische Ordnung direkt, je nach Belastungszustand, ausgerichtet ausbildet. Im Fall von Druckbelastung senkrecht zur Belastungsrichtung und unter Zugbelastung parallel zur Belastungsrichtung. Dies bedeutet, dass es zu keinen zusätzlichen Schaltvorgängen kommt, abgesehen von einem geringen Anteil während des Entlastens (siehe Abbildung 4.6). Es kann also davon ausgegangen werden, dass die erzielte remanente Dehnung im Fall des spannungsinduzierten RF \rightarrow FE Übergangs aus dem nicht-ergodischen Zustand unter Druck- und Zugbelastung vom Betrag her gleich ist ($\tau=1$).

Der benötigte E-Modul kann aus Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4 entnommen werden. Hierbei ist zu beachten welcher Spannungszustand (EDZ oder ESZ) angenommen wird (siehe Gleichung (15)). Dies beeinflusst auch den Vorfaktor B (siehe Gleichung (28)). In der Realität liegen beide Spannungszustände vor, deren genaues Verhältnis nicht bekannt ist. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit beide Extremfälle (EDZ und ESZ) für die Vorhersage verwendet. Als Poissonszahl wurde für alle Kompositionen, wie bereits in Kapitel 4.2, ein Wert von $\nu = 0,27$ [224-226] angenommen. Die intrinsische Bruchzähigkeit wird über Gleichung (20) abgeschätzt. Dafür werden folgende mittlere Gitterkonstanten aus der Literatur verwendet: $d_0(\text{NBT-0,03BT}) = 3,90 \text{ \AA}$, $d_0(\text{NBT-0,06BT}) = 3,91 \text{ \AA}$ und $d_0(\text{NBT-0,12BT}) = 3,93 \text{ \AA}$ [124].

Das gesamte theoretische Modell basiert auf der Annahme, dass ferroelastische Prozesszonenv Verstärkung bzw. die Verstärkung durch spannungsinduzierte Phasentransformation der dominierende Verstärkungsmechanismus ist. Diese Annahme wird durch die fraktografischen Untersuchungen an den Bruchflächen, welche hauptsächlich transgranularen Bruch aufweisen, unterstützt. Außerdem kann der Einfluss der Korngröße auf den Risswiderstand ausgeschlossen werden, da alle drei Kompositionen sehr ähnliche mittlere Korngrößen aufweisen (siehe Tabelle 4.1).

4.4.2. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der SCF-Versuche sind im Folgenden in die Kompositionsabhängigkeit bei Raumtemperatur und die Temperaturabhängigkeit von NBT-0,03BT aufgeteilt. Dabei werden die Bruchzähigkeiten der ungepolten und gepolten Proben gegenübergestellt und mit den Abschätzungen des aufgestellten Modells (Gleichung (52)) verglichen. Bei allen Versuchen galt $\Phi_d > \Phi_s$, womit die Anforderung für die Annahme eines halbelliptischen Anrisses für die Berechnung von K_{IC}^{SCF} nach ASTM C1421-16 [204] stets erfüllt war.

4.4.2.1. Kompositionsabhängigkeit

Die gemessenen Bruchzähigkeiten für NBT-0,03BT, -0,06BT und -0,12BT im ungepolten und gepolten Zustand sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Die ermittelten Bruchzähigkeiten für die ungepolten Messungen liegen zwischen $1,46 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (NBT-0,06BT) und $1,54 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (NBT-0,03BT). Im Vergleich zu anderen ferroelektrischen Keramiken liegt damit die Bruchzähigkeit im oberen Bereich. Dies gilt für den Vergleich mit bleihaltigen Ferroelektrika, wie Akzeptor-dotiertem PZT ($0,85 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} - 1,3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) [169, 245], Donator-dotiertem PZT ($1,1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} - 1,35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) [160, 245], PbN_2O_6 ($1,38 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) [245] und PMN-PZT ($1,0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) [245] sowie für bleifreie Systeme wie BZT-BCT ($0,68 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) [168], $(\text{K}_{0,48}\text{Na}_{0,48}\text{Li}_{0,04})\text{NbO}_3$ ($0,48 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) [246], $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})\text{O}_3$ ($0,80 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) [246], BaTiO_3 ($1,3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) [156] und $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($1,76 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) [245].

Beim Vergleich von Ergebnissen, welche mit unterschiedlichen Methoden ermittelt wurden, sollte allerdings eine gewisse Vorsicht geboten werden. So können unterschiedliche Spannungszustände (EDZ, ESZ und mögliche Mischformen) einen Prozesszone aktivierten Verstärkungsmechanismus beeinflussen (siehe Gleichung (27) und (28)). Des Weiteren wurde von dos Santos e Lucato [178] gezeigt, dass die Geschwindigkeit, mit der ein Riss wächst, Einfluss auf die Bruchzähigkeit besitzt. Während in den durchgeführten SCF-Versuchen die Rissgeschwindigkeit sehr hoch ist, kann das Risswachstum in CT-Versuchen kontrolliert und vor allem wesentlich langsamer vorangetrieben werden. Die Untersuchungen von dos Santos e Lucato [178] an PZT zeigten, dass mit höherer Rissgeschwindigkeit auch die Bruchzähigkeit zunimmt und dies einen Unterschied von bis zu $0,2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ausmachen kann. Aber auch im Vergleich mit SCF-Versuchen von Chen *et al.* [185] an PLZT oder Karatamatis *et al.* [247] an Donator-dotiertem PZT, in denen der maximal ermittelte Risswiderstand bei $1,2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bzw. $1,0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ liegt, schneidet NBT-*x*BT noch deutlich besser ab.

Da der Verstärkungseffekt in PZT aufgrund der kleineren Grenzwertspannung und der höheren remanenten Dehnung (siehe Kapitel 4.3) größer sein sollte als in NBT-*x*BT, ist davon auszugehen, dass

die Rissspitzenbruchzähigkeit in NBT- x BT dementsprechend höher sein muss. Dies wird in Kapitel 4.5 anhand von Rissöffnungsprofilen näher untersucht.

Das Polen der Probe, parallel zur Rissfront und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung führt zu einer Zunahme der Bruchzähigkeit von etwa 10 % – 30 %. Für klassische Ferroelektrika ist diese Erhöhung durch die Zunahme an schaltbaren Domänen und somit einer Erhöhung von K_{sh}^{max} erklärbar [35, 169]. Dabei korreliert die Verstärkung mit der Zunahme der remanenten Dehnung (siehe Kapitel 4.3). Auch in NBT-0,55BT wurde mittels der IF-Methode ein Unterschied von $1,25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ – $1,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ im ungepolten Zustand und $1,75 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ – $2,25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ im gepolten Zustand ausgemacht [188].

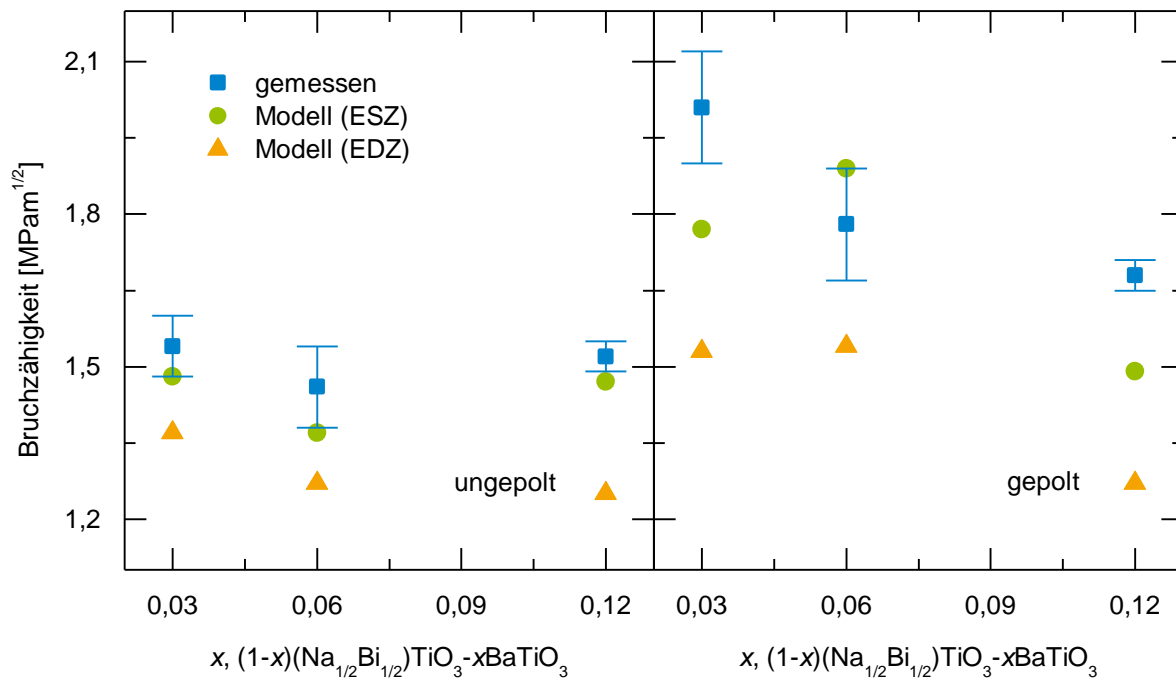


Abbildung 4.10: Experimentell ermittelte Bruchzähigkeiten (blau) von kurzen Oberflächenrissen von NBT- x BT im ungepolten (links) und gepolten (rechts) Zustand. Die Fehlerbalken beziehen sich auf die Standardabweichung der Messreihen. Zum Vergleich zu den experimentellen Werten ist die theoretische Berechnung nach Gleichung (52) unter der Annahme der beiden Spannungszustände, ESZ (grün) und EDZ (orange), aufgetragen.

Bei genauerer Gegenüberstellung der Ergebnisse ist zu erkennen, dass sich die Bruchzähigkeit von NBT-0,03BT durch das Polen stärker erhöht als von NBT-0,12BT. Dies lässt sich durch die Unterschiede in der Kristallstruktur und deren Auswirkungen auf das ferroelastische Schaltverhalten erklären. Wie bereits aus Kapitel 4.3 hervorgeht, erhöht sich die remanente Dehnung bei NBT-0,03BT durch das Polen um 73 %, während bei NBT-0,12BT lediglich eine Erhöhung von 54 % festzustellen ist. Des Weiteren sinkt die Koerzitivspannung bei NBT-0,03BT um 68 MPa. Dies führt sowohl zu einer effektiveren, als auch zu einer größeren Prozesszone, wie aus den Gleichungen (27) und (29) hervorgeht und somit zu einem höheren Verstärkungsmechanismus.

Interessanterweise liegt NBT-0,06BT im ungepolten Zustand, auch wenn es die geringste Bruchzähigkeit von allen drei Kompositionen aufweist, sehr dicht an NBT-0,03BT und NBT-0,12BT. Da von einer ähnlich hohen intrinsischen Bruchzähigkeit ausgegangen werden kann, bedeutet dies, dass der Verstärkungsmechanismus durch das Induzieren der ferroelektrischen Phase einen vergleichbaren Einfluss auf den Risswiderstand besitzt wie die ferroelastische Verstärkung in NBT-0,03BT und NBT-0,12BT. Diese Schlussfolgerung wird durch die ferroelastischen Messungen unterstützt, da die gemessene remanente Dehnung und die benötigte Transformationsspannung von NBT-0,06BT sehr dicht an der remanenten Dehnung und der Koerzitivspannung der ferroelektrischen Kompositionen liegen. Im Fall von gepolten NBT-0,06BT wirkt der gleiche Verstärkungsmechanismus wie in den anderen beiden Kompositionen, da auch hier eine ausgerichtete Domänenstruktur vorliegt.

Die Vorhersagen des theoretischen Modells fallen je nach angenommenem Spannungszustand unterschiedlich aus. Unter der Annahme eines ebenen Spannungszustandes, wie er nahe der Probenoberfläche vorliegt, ergeben sich im Durchschnitt um 15 % höhere Bruchzähigkeiten als unter der Annahme des ebenen Dehnungszustandes. Die Ergebnisse stellen somit die Minimal- (EDZ) und Maximal-Grenzwerte (ESZ) des theoretischen Modells dar. Die experimentell ermittelten Werte liegen mit einer Abweichung von $\leq 14\%$ knapp oberhalb der oberen Grenze (ESZ) des Modells. Dies muss allerdings nicht heißen, dass folglichweise der ebene Spannungszustand im SCF-Versuch dominiert. Das Modell tendiert im Allgemeinen dazu, die Bruchzähigkeit zu unterschätzen, was durch zusätzliche Verstärkungsmechanismen wie Rissablenkung, Mikrorissbildung oder Rissüberbrückung, welche in dem Modell nicht berücksichtigt sind, erklärt werden könnte. Des Weiteren ist die Abschätzung von K_{I0} über Gleichung (20) sehr einfach gehalten. Die Qualität dieser Abschätzung wird in Kapitel 4.5 mit den experimentell ermittelten Werten von K_{I0} überprüft. In Anbetracht, dass in dem Modell keine künstlichen Anpassungsparameter verwendet wurden, sind die Vorhersagen über die zu erwartende Bruchzähigkeit zufriedenstellend.

4.4.2.2. Temperaturabhängigkeit

In Abbildung 4.11 ist die Bruchzähigkeit von NBT-0,03BT im ungepolten und gepolten Zustand als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Temperaturen wurden dabei so gewählt, dass der Einfluss der Temperatur in der ferroelektrischen Phase ($T=25\text{ °C}$, 100 °C), als auch in der ergodischen Relaxorphase oberhalb von T_{F-R} ($T=220\text{ °C}$) untersucht werden kann.

Beim Erhöhen der Temperatur von Raumtemperatur auf $T=100\text{ °C}$ sinkt die gemessene Bruchzähigkeit im ungepolten Zustand von $K_{Ic}^{SCF} = 1,54\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ auf $K_{Ic}^{SCF} = 1,26\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Des Weiteren wird beobachtet, dass der quantitative Unterschied zwischen dem gepolten und ungepolten Zustand etwa

um die Hälfte abnimmt. Eine temperaturabhängige Abnahme der Bruchzähigkeit wurde ebenfalls in PZT [160, 172, 177] und BZT-BCT [168] beobachtet.

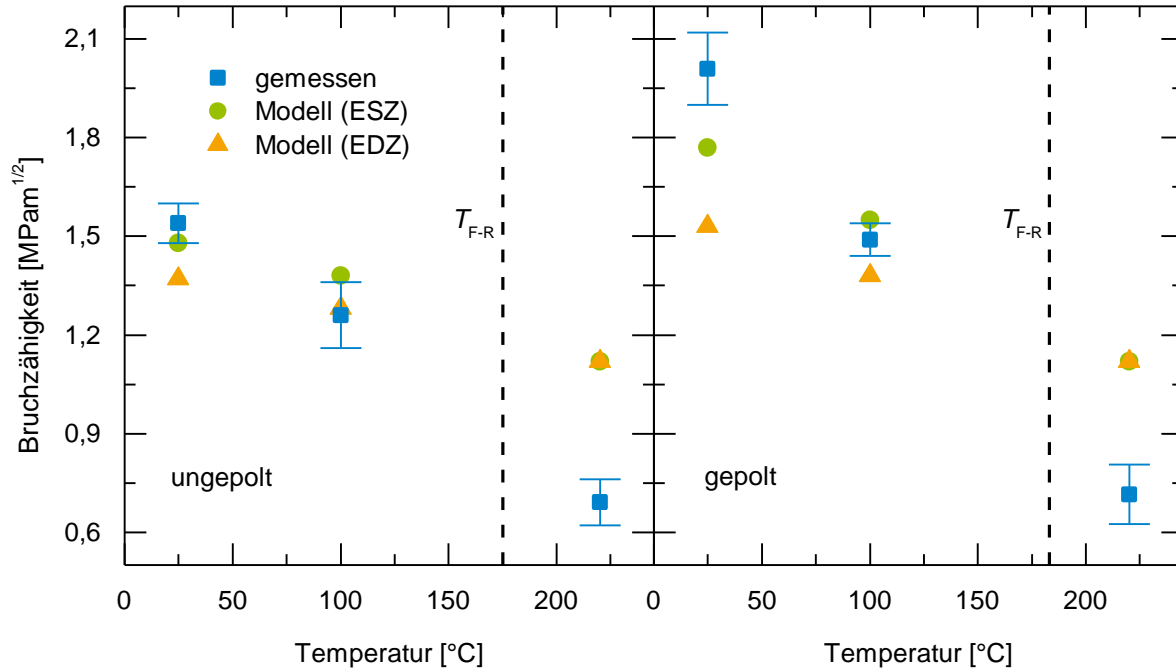


Abbildung 4.11: Experimentell ermittelte Bruchzähigkeiten (blau) von kurzen Oberflächenrissen von NBT-0,03BT im ungepolten (links) und gepolten (rechts) Zustand als Funktion der Temperatur. Die Fehlerbalken beziehen sich auf die Standardabweichung der Messreihen. Zum Vergleich zu den experimentellen Werten ist die theoretische Berechnung nach Gleichung (52) unter der Annahme der beiden Spannungszustände, ESZ (grün) und EDZ (orange), aufgetragen.

Diese Abnahme wird auch durch das theoretische Modell beschrieben und hängt vor allem mit den Veränderungen der Koerzitivspannung und der remanenten Dehnung zusammen. Wie aus den temperaturabhängigen Spannungs-Dehnungs-Kurven (siehe Kapitel 4.3) hervorgeht, nehmen Koerzitivspannung und remanente Dehnung mit zunehmender Temperatur ab. Dies bedeutet auf der einen Seite eine Zunahme der Prozesszonenhöhe, auf der anderen Seite aber auch eine geringere Effektivität der Schaltvorgänge in Hinsicht auf den ferroelastischen Verstärkungsprozess. Die Abnahme der Bruchzähigkeit weist darauf hin, dass die geringere Effektivität der Prozesszone durch die kleiner werdende remanente Dehnung einen stärkeren negativen Einfluss auf die Bruchzähigkeit ausübt, als der positive Effekt durch die Größenzunahme der Prozesszone auf Grund der abnehmenden Koerzitivspannung.

Bei 220 °C, welches etwa $\sim 40^\circ\text{C}$ über T_{F-R} liegt, sinkt die Bruchzähigkeit auf $0,69 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. In diesem Temperaturbereich liegt die Keramik im ergodischen Relaxorzustand vor. Dies wird vor allem beim Vergleich der ungepolten und gepolten Proben deutlich. Hier kann kein Unterschied mehr festgestellt

werden, da jegliche langreichweitige ferroelektrische Ordnung, ob ausgerichtet oder nicht, beim Überschreiten von T_{F-R} aufgelöst wird.

Die theoretischen Vorhersagen des Modells zeigen eine ähnliche Übereinstimmung wie jene bei Raumtemperatur. Lediglich die theoretischen Werte für $T = 220\text{ °C}$ überschätzen die gemessene Bruchzähigkeit um $0,4\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Bei dieser Temperatur gilt aufgrund der nicht vorhandenen remanenten Dehnung: $K_{\mu}^{max} = 0\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Dies bedeutet, dass der theoretisch ermittelte Wert ausschließlich auf der intrinsischen Bruchzähigkeit basiert. Die hohe Abweichung zeigt, dass die Beschreibung nach Gleichung (20) bei höheren Temperaturen zu einer Überschätzung von K_{I0} führt.

4.4.3. Zusammenfassung

Die SCF-Methode wurde genutzt, um die Bruchzähigkeit von kurzen Oberflächenrissen in NBT- x BT zu untersuchen. Trotz der, für einen auf Prozesszonen basierenden Verstärkungsmechanismus, ungünstig hohen Grenzwertspannung, wurden Bruchzähigkeiten im ungepolten Zustand zwischen $1,46\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ und $1,54\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ beobachtet. Hiermit übertrifft NBT- x BT die meisten anderen ferroelektrischen Keramiken. Die Erhöhung der Bruchzähigkeit durch das Polen der Proben zeigt, dass ferroelastische Verstärkungsmechanismen wirken. Temperaturabhängige Messungen haben gezeigt, dass die Bruchzähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt, was mit ferroelastischen Eigenschaften in Zusammenhang gebracht werden konnte. Außerdem konnte am Beispiel von NBT-0,03BT gezeigt werden, dass bei Temperaturen oberhalb von T_{F-R} die Bruchzähigkeit nicht durch vorangegangenes Polen weiter erhöht werden kann. Abschließend wurde ein Modell zur Vorhersage der Bruchzähigkeit auf Basis von messbaren Materialeigenschaften präsentiert, welches auch den Polungszustand sowie den Einfluss von erhöhter Temperatur berücksichtigt.

4.5. Risspitzenbruchzähigkeit

In diesem Kapitel werden die experimentell ermittelten Risspitzenbruchzähigkeiten beschrieben und diskutiert. Ziel der Untersuchungen war es, den Verdacht auf die hohe intrinsische Bruchzähigkeit von NBT- x BT (siehe Kapitel 4.4) zu bestätigen. Hierfür wurden die Rissöffnungsprofile von Vickers-Radialrissen ausgemessen und mit Hilfe der Irwin-Parabel ausgewertet. Zur Validierung der gesamten Durchführung, von der Erfassung des Risses mit dem REM, über die digitale Aufbereitung der Aufnahmen, das halbautomatische Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Rissöffnungsprofils,

bis hin zur Berechnung der Rissspitzenbruchzähigkeit, wurde eine Donator-dotierte PZT Probe (PIC 151) vermessen und mit den Literaturwerten verglichen.

4.5.1. Ergebnisse und Diskussion

4.5.1.1. Referenzmessung an Donator-dotiertem PZT (PIC 151)

Die ferroelektrisch weiche PZT Keramik PIC 151 ist eine sowohl in Anwendungen weit verbreitete, als auch eine wissenschaftlich sehr gut untersuchte Piezokeramik. Aus diesem Grund bietet sich diese als Referenzmaterial für Analysemethoden im Bereich der Ferroelektrika sehr gut an. In Abbildung 4.12 ist die gemessene Rissöffnung als Funktion von der Entfernung zur Rissspitze aufgetragen. Es ist gut zu erkennen, dass das Rissöffnungsprofil bis ca. $x - a = 10 \mu\text{m}$ einen parabelförmigen Verlauf aufweist bevor es durch das Spannungsfeld des Eindruckes weiter geöffnet wird. Dieser kann in erster Näherung mithilfe der Irwin-Parabel (Gleichung (45)) beschrieben werden.

Der E-Modul von PIC 151 liegt zwischen 63 GPa und 67 GPa [54, 160, 248]. Für die Berechnung von K_{I0} wird daher der Mittelwert von $Y = 65 \text{ GPa}$ und eine Poissonzahl von $\nu = 0,34$ [249] verwendet. Die resultierende Irwin-Parabel ist ebenfalls in Abbildung 4.12 als schwarze durchgehende Linie dargestellt. Da das Rissöffnungsprofil an der Oberfläche der Probe vermessen wird, wo der ebene Spannungszustand vorliegt, das Rissöffnungsverhalten aber auch durch den ebenen Dehnungszustand im tieferen Bereich der Probe mit beeinflusst wird, werden wie bereits in Kapitel 4.4 beide Spannungszustände betrachtet. Je nach gewähltem Spannungszustand ergibt sich aus der Anpassung der Irwin-Parabel eine Rissspitzenbruchzähigkeit von $K_{I0}(\text{ESZ}) = 0,73 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bzw. $K_{I0}(\text{EDZ}) = 0,79 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Dabei wird eine Unsicherheit von 10 % angenommen, welche vor allem der Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Rissöffnung und der Lokalisierung der Rissspitze geschuldet ist. Die Rissspitzenbruchzähigkeitswerte aus ermittelten R-Kurven von CT-Proben für PIC 151 liegen in einem Bereich von 0,52 bis 0,90 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ [160, 169, 182], während Messungen von Rissöffnungsprofilen an belasteten CT-Proben, je nach Evaluierungsmethode, einen Bereich von $K_{I0} = 0,70 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} - 0,85 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ [183] ergeben. Der Vergleich zeigt, dass die in dieser Arbeit verwendete Vorgehensweise zu plausiblen K_{I0} Werten führt.

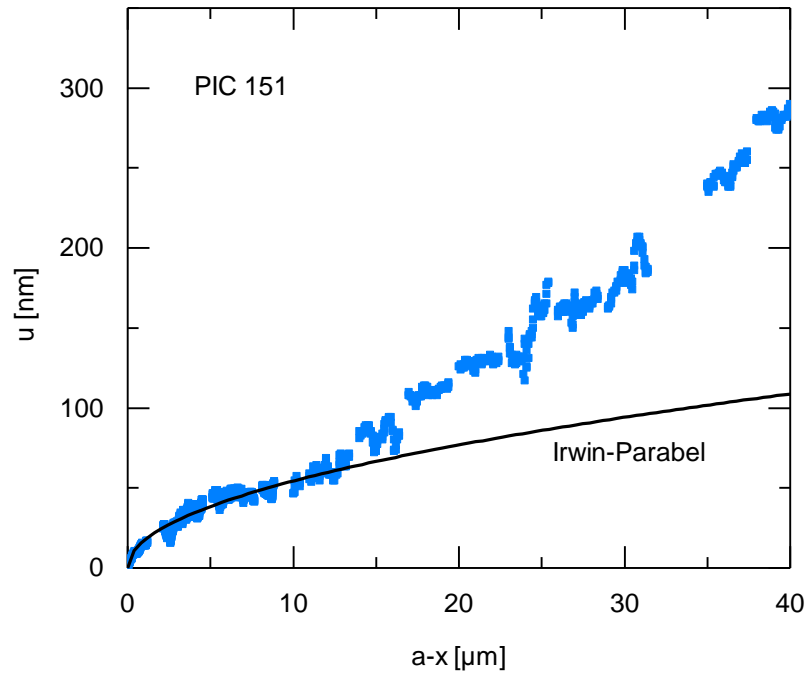


Abbildung 4.12: Rissöffnungsprofil eines Vickers-Radialrisses in PZT (PIC 151) inklusive der angepassten Irwin-Parabel nach Gleichung (45).

4.5.1.2. $(1-x)(\text{Na}_{1/2} \text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$

Die Rissöffnungsprofile für die drei untersuchten Kompositionen von NBT- x BT sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Auch hier kann wie bei der Messung von PZT, zunächst ein parabelförmiger Anstieg ausgemacht werden. Die benötigten E-Moduln zur Berechnung von K_{I0} werden aus den RFDA Messungen aus Kapitel 4.2 entnommen: $Y(\text{NBT-0,03BT}) = 131 \text{ GPa}$, $Y(\text{NBT-0,06BT}) = 122 \text{ GPa}$, $Y(\text{NBT-0,12BT}) = 107 \text{ GPa}$.

Auffallend ist, dass es im Vergleich zu PIC 151 keinen so klaren Übergang gibt bis wohin die Irwin-Parabel Gültigkeit besitzt. Aus diesem Grund wurde für alle drei Kompositionen die Irwin-Parabel in einem Anpassungsbereich von der Rissspitze ($a - x = 0 \mu\text{m}$) bis $a - x = 30 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m}$ und $50 \mu\text{m}$ durchgeführt (siehe vergrößerte Ausschnitte in Abbildung 4.13). Anschließend wurde aus den berechneten K_{I0} Werten der Mittelwert gebildet. Dabei ist hervorzuheben, dass die durch die unterschiedlichen Anpassungsbereiche ermittelten K_{I0} Werte innerhalb des angenommenen Fehlers von 10 % liegen.

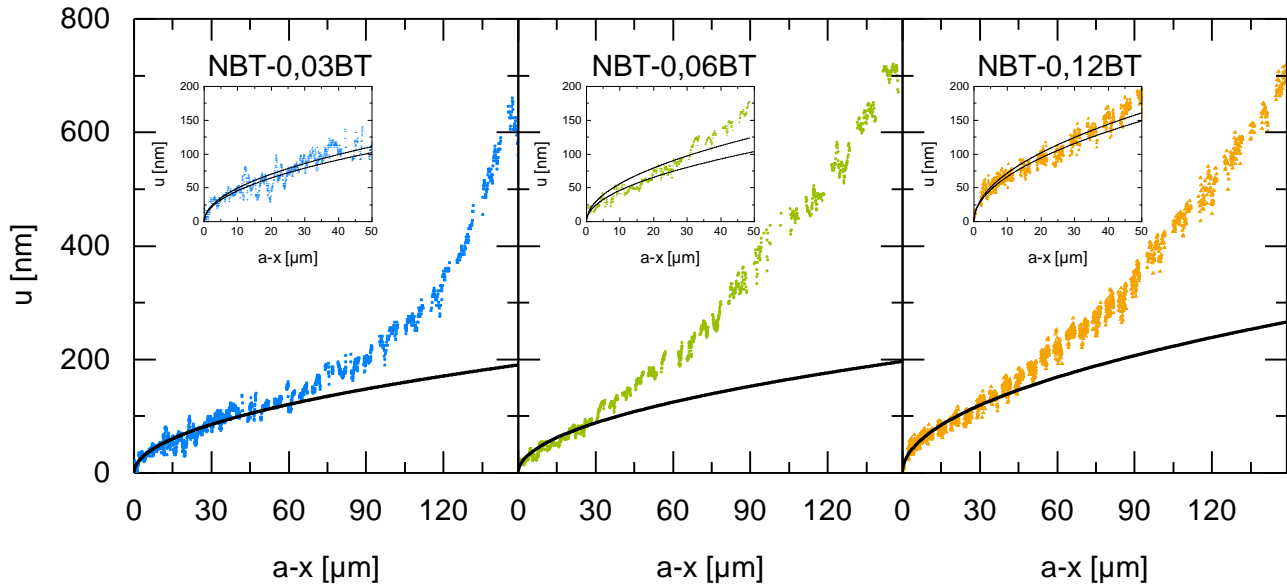


Abbildung 4.13: Rissöffnungsprofile von Vickers-Radialrissen in NBT- x BT inklusive der angepassten Irwin-Parabeln nach Gleichung (45). In den vergrößerten Ausschnitten ist die maximale Abweichung der Irwin-Parabeln für die unterschiedlichen Anpassungsbereiche dargestellt.

In Abbildung 4.14 sind die berechneten K_{I0} Werte für PIC 151 und NBT- x BT im Vergleich gegenübergestellt. Außerdem sind in blau für NBT- x BT, die aus Kapitel 4.4 berechneten K_{IC}^{SCF} Werte und für PIC 151 ein Referenzwert aus den Messungen von Seo *et al.* [160] aufgetragen.

Aus diesen Ergebnissen wird ersichtlich, dass die Rissspitzenbruchzähigkeit für NBT- x BT (ESZ: $K_{I0} = 1,24 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} - 1,47 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, EDZ: $K_{I0} = 1,34 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} - 1,58 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) deutlich oberhalb von PIC 151 (ESZ: $K_{I0} = 0,73 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, EDZ: $K_{I0} = 0,79 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) liegt. Dies bestätigt die Annahme aus Kapitel 4.4, dass die hohe Bruchzähigkeit von NBT- x BT vor allem durch eine hohe intrinsische Bruchzähigkeit hervorgerufen wird. In Anbetracht des hohen NBT Anteils in den untersuchten NBT- x BT Kompositionen, ist zu vermuten, dass die intrinsische Bruchzähigkeit der von NBT ähnelt. Ein Vergleich mit der Literatur bestätigt diese Annahme. Während in BT eine intrinsische Bruchzähigkeit von $K_{I0} = 0,49 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ [165] gefunden wurde, wurde sie in NBT auf $K_{I0} = 1,27 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ [245] bestimmt.

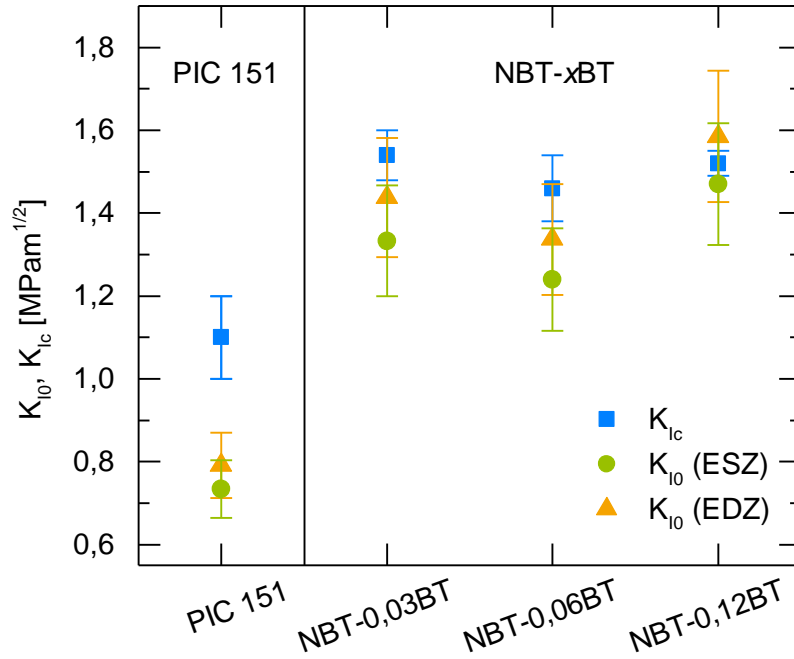


Abbildung 4.14: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten intrinsischen Bruchzähigkeiten von NBT- x BT und PIC 151. Zum Vergleich sind in blau für NBT- x BT die K_{Ic}^{SCF} Werte aus Kapitel 4.4 und für PIC 151 der K_{IR}^{max} von Seo *et al.* [160] aufgetragen.

Die theoretische Abschätzung der intrinsischen Bruchzähigkeit von NBT- x BT, über Gleichung (20), ergibt leicht niedrigere Werte: $K_{I0}(\text{theoretisch}) = 1,01 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} - 1,20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Dies könnte eine Erklärung dafür sein, warum das Modell in Kapitel 4.4 die Bruchzähigkeiten bei Raumtemperatur unterschätzt. Dabei sollte allerdings beachtet werden, dass die Auswertung der Rissöffnungsprofile mittels Irwin-Parabel dazu neigt, K_{I0} zu überschätzen. Zwar ist die exakte analytische Beschreibung des gesamten Rissöffnungsprofils bekannt, doch ist die Berechnung mit einem sehr hohen Rechenaufwand verbunden [250]. Um eine einfachere Methode zur Bestimmung von K_{I0} zu erhalten, wurde eine geeignete Reihenentwicklung von Fett *et al.* [250] entworfen, welche später von Schneider und Fett [251] verfeinert wurde (siehe Anhang I). Betrachtet man bei dieser 3-Term-Approximation näherungsweise ausschließlich den ersten Term, so ergibt sich die in dieser Arbeit verwendete Irwin-Parabel. Bezieht man die höheren Terme mit den Koeffizienten A_1 und A_2 mit ein, würde die Anpassung an die Datenpunkte auch über den parabelförmigen Anfang des Rissöffnungsprofils hinaus besser funktionieren. Aus Gleichung (54) wird ersichtlich, dass $A_1 > 0$ für $a/c_2 \geq 1,363$ gilt. Alle in dieser Arbeit vermessenen Vickers-Eindrücke zeigen ein Verhältnis von $a/c_2 \geq 3$. Somit liegt $u(a-x)$, beschrieben durch die Irwin-Parabel, für den selben K_{I0} Wert stets unterhalb der genaueren Beschreibung der 3-Term-Approximation. Werden die aufgenommenen Messwerte für die Anpassung der Irwin-Parabel verwendet, bedeutet dies im Umkehrschluss, dass dadurch ein leicht höherer K_{I0}

Wert ermittelt wird. Die Referenzmessung mit PIC 151 verdeutlicht aber, dass die Auswertungsmethode via Irwin-Parabel eine sehr gute Abschätzung von K_{I0} liefert.

4.5.2. Zusammenfassung

Mittels der Vermessung von Rissöffnungsprofilen von Vickers-Radialrissen in ungepolten Proben konnte die Rissspitzenbruchzähigkeit für NBT- x BT ermittelt werden. Hierfür wurde die Irwin-Parabel in dem anfänglichen Bereich hinter der Risspitze angepasst. Im Vergleich zu der Referenzmessung (PIC 151) wurde ein etwa 80 % höhere K_{I0} Wert ermittelt. Mit $K_{I0}(\text{ESZ}) = 1,24 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} - 1,47 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bzw. $K_{I0}(\text{EDZ}) = 1,34 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} - 1,58 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ liegt die intrinsische Bruchzähigkeit von NBT- x BT gar auf dem Niveau des Plateauwertes des Risswiderstandes von PIC 151. Dies macht NBT- x BT aus bruchmechanischer Sicht zu einem sehr geeigneten Kandidaten für Anwendungen. Des Weiteren bestätigen die hohen K_{I0} Werte, dass der wirkende Verstärkungsmechanismus in NBT- x BT sehr klein ausfällt. Inwieweit sich der Verstärkungsmechanismus auf das R-Kurven Verhalten auswirkt, und ob es überhaupt zu einer remanenten spannungsinduzierten RF \rightarrow FE Umwandlung während des Risswachstums in NBT-0,06BT kommt, wird in Kapitel 4.6 untersucht.

4.6. R-Kurven Verhalten und strukturelle Untersuchungen der Bruchflächen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der CT-Versuche vorgestellt und diskutiert. Ziel dieser Messungen war es, zu untersuchen, wie stark sich mögliche Verstärkungsmechanismen auf den Risswiderstand in Abhängigkeit des Rissfortschritts auswirken. Dabei werden die Ergebnisse mit den bisher ermittelten mechanischen Eigenschaften in Verbindung gesetzt. Im zweiten Teil dieses Kapitels soll geklärt werden, ob das Rissspitzenspannungsfeld eine remanente Prozesszone induzieren kann. Hierfür werden die strukturellen Untersuchungen an den Bruchflächen der CT-Proben ausgewertet.

4.6.1. Ergebnisse und Diskussion

4.6.1.1. Risswiderstandskurven

In Abbildung 4.15 sind die Ergebnisse der CT-Versuche der drei NBT- x BT Kompositionen ($x = 0,03$, $0,06$ und $0,12$) dargestellt. Während NBT-0,03BT einen Risswiderstand von $K_{IR} = 0,7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} -$

0,9 MPa $\sqrt{\text{m}}$ aufweist, liegen die Werte von NBT-0,06BT und NBT-0,12BT im Bereich von $K_{IR} = 1,0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} - 1,2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Messungen, sowie die Streuung innerhalb einer R-Kurve werden durch mikrostrukturelle Unterschiede und eine nicht exakt gerade verlaufende Rissfront erklärt [182]. Während die Risslänge auf der polierten Oberfläche vermessen wird, muss die Rissfront nicht exakt senkrecht zur Probenoberfläche verlaufen. Dies bedeutet, dass die effektive Risslänge sich von der gemessenen Risslänge leicht unterscheiden kann. Des Weiteren sind die gemessenen CT-Proben aufwändige Einzelanfertigungen und so können sowohl innerhalb einer Probe als auch zwischen den Proben, geringe Gefügeunterschiede bestehen. Innerhalb der Messunsicherheiten kann keine konsistente Erhöhung des Risswiderstandes mit zunehmendem Rissfortschritt beobachtet werden. Bei der Betrachtung einzelner R-Kurven kann ein Verstärkungswert von $K_{\mu}^{\text{max}} \cong 0,1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ausgemacht werden. In diesen Fällen ist der Plateauwert aber auch nach nur wenigen Datenpunkte ($\Delta a < 150 \mu\text{m}$) erreicht. Diese Messwerte sind in CT-Versuchen allerdings auch diejenigen mit der größten Messunsicherheit, da durch die begrenzte Auflösung des Mikroskops die anfänglich geschlossene Risspitze schwierig zu lokalisieren ist und zwischen anfänglicher Rissöffnung und Rissfortschritt schwer unterschieden werden kann.

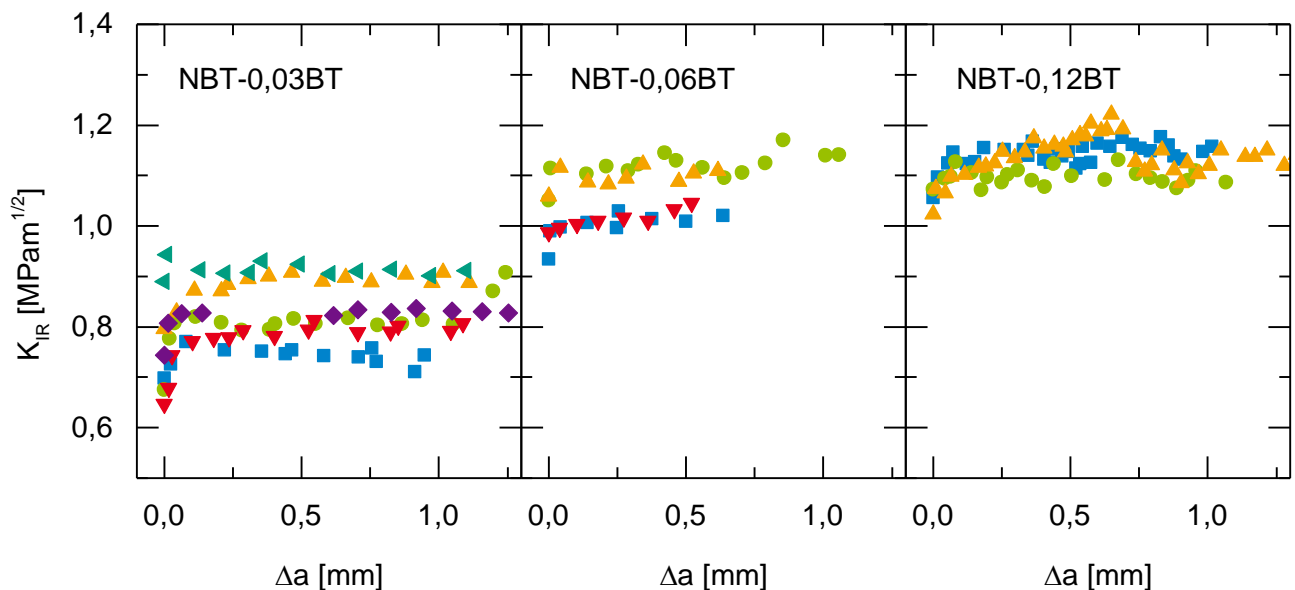


Abbildung 4.15: Risswiderstand als Funktion des Rissfortschritts von NBT- x BT ($x = 0,03, 0,06$ und $0,12$).

Die Absolutwerte liegen unterhalb der Ergebnisse aus den SCF-Versuchen (siehe Kapitel 4.4). Gründe hierfür wurden bereits in Kapitel 4.4 diskutiert. So kann dies etwa am vorliegenden Spannungszustand liegen. Während bei den SCF-Versuchen oberflächennahe Risse belastet werden, geht der Riss bei den CT-Versuchen durch die gesamte Probendicke. Dies bedeutet, dass bei den CT-Versuchen ein deutlich höherer Anteil im EDZ vorliegt. Auch der bereits angesprochene Unterschied in der

Rissausbreitungsgeschwindigkeit kann einen Unterschied von etwa $0,2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ausmachen [178]. Um einen methodenunabhängigen Vergleich des Risswiderstandes von NBT-xBT mit anderen bleifreien und bleihaltigen Ferroelektrika ziehen zu können, sind in Tabelle 4.5 ausschließlich Ergebnisse aus CT-Versuchen aufgetragen. Hierbei wird deutlich, dass trotz des fehlenden bzw. sehr geringen Verstärkungsmechanismus, die absoluten K_{IR} Werte von NBT-xBT sehr gut abschneiden. Während ferroelektrische Keramiken mit einer geringen Koerzitivspannung, wie BZT-BCT [168] oder Donator-dotiertes PZT [160, 161], ein ausgeprägtes R-Kurven Verhalten aufweisen, wird in Ferroelektrika mit hoher Koerzitivspannung dieses kaum ausgemacht [161]. So beobachteten Glazounov *et al.* [161] in ferroelektrisch hartem PZT einen Verstärkungswert von $K_{\mu}^{max} = 0,1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Mit einer Koerzitivspannung von $\sigma_c = -220 \text{ MPa}$ [161] ist dies vergleichbar mit den in NBT-xBT gemessenen Koerzitiv- bzw. Transformationsspannungen (siehe Kapitel 4.3). In Tabelle 4.5 ist ebenfalls der Rissfortschritt angegeben, der benötigt wird, um den Plateaubereich der R-Kurve zu erreichen. Für viele Anwendungen, wie zum Beispiel moderne Mehrschicht-Aktuatoren, ist es wichtig, dass das verwendete Material bei schon sehr geringen Riss- bzw. Defektgrößen einen hohen Risswiderstand aufweist. Ein typischer Niederspannungs-Aktuator ($< 100 \text{ V}$) besitzt einen Elektrodenabstand von $20 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$ [252]. Sollte ein Riss zwei Elektroden kurzschließen, kann es zu einem Totalausfall des Aktuators kommen. Dies bedeutet, dass ein Material mit einem hohen K_{IR}^{max} Wert, welches diesen aber erst nach einigen hundert μm bis mm Rissfortschritt erreicht, für die Anwendung eventuell gar nicht relevant ist. In diesen Fällen ist ein Verhalten, wie es NBT-xBT aufzeigt, zu bevorzugen.

Tabelle 4.5: Charakteristische Werte von ausschließlich mittels CT-Versuchen ermittelten R-Kurven von bleifreien und bleihaltigen Ferroelektrika.

Material	K_{I0} [MPa $\sqrt{\text{m}}$]	K_{IR}^{max} [MPa $\sqrt{\text{m}}$]	Δa für $K_{IR} = K_{IR}^{max}$ [μm]
NBT-0,03BT	0,6–0,9	0,7–0,9	<150
NBT-0,06BT	0,9–1,1	1,0–1,1	<150
NBT-0,12BT	1,0–1,1	1,1–1,2	<150
Donator dotiertes PZT (PIC 151) [160]	0,5	1,1	400
Akzeptor-dotiertes PZT (54/46 + 0,7 % Ag) [161]	0,8	0,9	100
Akzeptor-dotiertes PZT (45/55 + 0,7 % Ag) [161]	1,0	1,1	800
BZT-BCT [168]	0,5	0,7	600
BT (feinkörnig) [156]	0,5	0,7	100
BT (grobkörnig) [156]	0,7	1,3	800
Na _{0,5} Bi _{4,5} Ti ₄ O ₁₅ [245]	1,3	1,8	4200

Eine Abschätzung der Prozesszonengröße nach Gleichung (27) unter der Annahme des EDZ, den Grenzwertspannungen aus Kapitel 4.3 und den oberen K_{IR}^{max} Werten (siehe Tabelle 4.5) ergibt: $h(\text{NBT-0,03BT}) = 1,2 \mu\text{m}$, $h(\text{NBT-0,06BT}) = 3,6 \mu\text{m}$ und $h(\text{NBT-0,12BT}) = 12,8 \mu\text{m}$. Vergleicht man diese mit den vermessenen Prozesszonen von Donator-dotiertem PZT ($h = 100 \mu\text{m} - 500 \mu\text{m}$ [132], $h = 300 \mu\text{m}$ [162], $h = 400 \mu\text{m} - 600 \mu\text{m}$ [163]), so ist das Ausbleiben eines signifikanten R-Kurven Verhaltens nicht verwunderlich. Ob es in NBT-0,06BT überhaupt zu einer spannungsinduzierten remanenten Prozesszone an den Bruchflächen gekommen ist, soll durch die Diskussion der strukturellen Untersuchungen im nächsten Kapitel geklärt werden.

4.6.1.2. Synchrotron Messungen an der Bruchfläche von NBT-0,06BT

Um festzustellen, ob in NBT-0,06BT durch die Spannungskonzentration an der Rissspitze eine remanente ferroelektrische Ordnung induziert wird, wurden die Bruchflächen von CT-Proben mittels Kleinwinkel-Röntgendiffraktometrie untersucht. Aufgrund der theoretisch sehr geringen Prozesszonenhöhe war der sehr flache Einfallswinkel von 4° nötig, um ausschließlich oberflächennahe Informationen zu erhalten. Bei dem gegebenen Aufbau wurde eine Eindringtiefe von $1,2 \mu\text{m}$ berechnet. Abbildung 4.16 zeigt die Diffraktogramme der einzelnen Azimuth Sektoren für einen Bereich auf etwa halber Länge der Bruchfläche. Das Spektrum zeigt die für kubische Perowskite typischen Reflexe. Die Indexierung der Reflexe entspricht einer pseudokubischen Struktur mit einem Gitterabstand von $d_0 = 3,89 \text{ \AA}$. Neben den zu erwartenden Reflexen, sind keine weiteren Peaks auszumachen, was für eine reine Struktur ohne Zweitphasen spricht. Ähnliche Diffraktogramme wurden für ungepolte NBT-0,06BT Keramiken gefunden [253, 254]. Würde eine ferroelektrische langreichweitige Ordnung vorliegen, so würde dies durch die Aufspaltung der (200) (tetragonale Struktur) bzw. (111) (rhomboedrische Struktur) Reflexe ersichtlich sein [39, 253, 254]. Abbildung 4.16 b) zeigt eine Vergrößerung des (200) Reflexes, welcher, exemplarisch für die anderen Reflexe, eine Gauß-Verteilung aufweist. Das gleiche Bild ergibt sich für den Vergleich der Azimuth Sektoren, was die Ergebnisse bekräftigt, dass es zu keiner remanenten Umwandlung bzw. strukturellen Änderungen an den Bruchflächen gekommen ist.

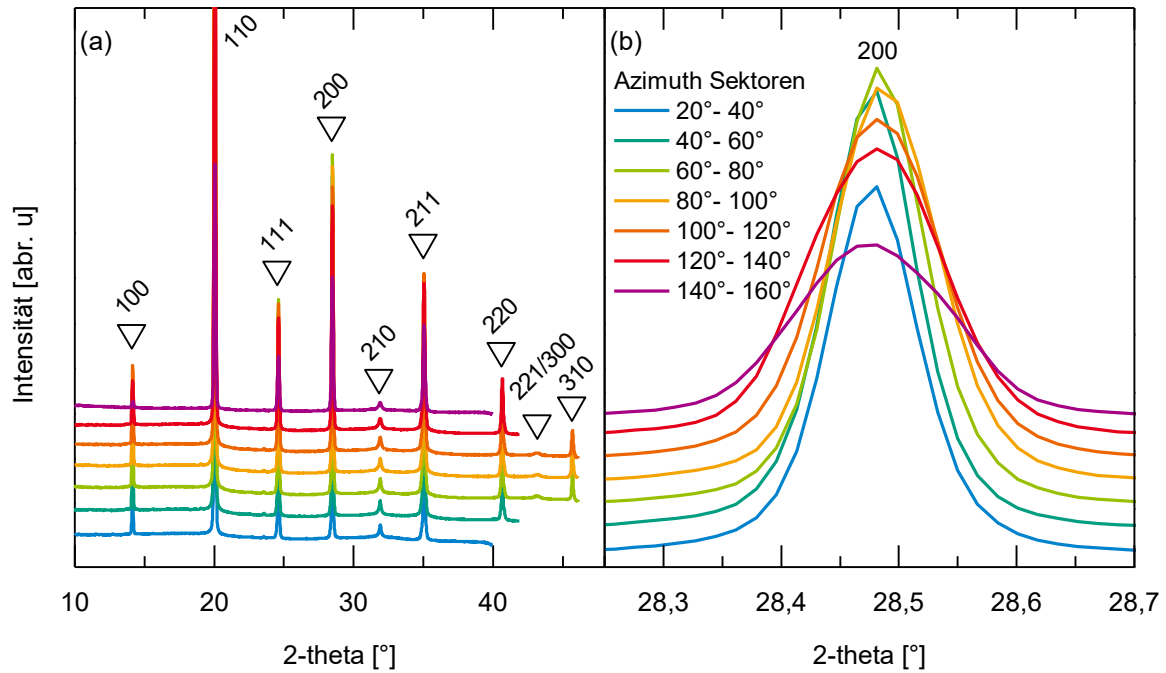


Abbildung 4.16: Röntgenspektren der Bruchfläche einer NBT-0,06BT CT-Probe für die einzelnen Azimuth Sektoren: a) Überblick der Diffraktogramme mit den berechneten Reflexpositionen für eine kubische Struktur mit $d_0 = 3,89 \text{ \AA}$, b) Vergrößerter Teilausschnitt des (200)-Reflexes.

Um zu untersuchen, ob dies über die gesamte Länge der Bruchfläche gilt, wurden insgesamt neun Messungen mit je einem mm Abstand voneinander durchgeführt. Die Ergebnisse für den Azimuth Sektor $80^\circ - 100^\circ$ sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Die Messungen decken somit sowohl den Bereich der Bruchfläche ab, in dem der Riss langsam und kontrolliert gewachsen ist, als auch den Bereich, in dem es zum schlagartigen Versagen der Probe gekommen ist. Auch hier konnten keine Anzeichen für eine remanente spannungsinduzierte Prozesszone ausgemacht werden. Um dies zu erklären, wurden drei Hypothesen aufgestellt: (i) Es kam während des Rissfortschritts zu einer Induzierung der ferroelektrischen Ordnung, doch war diese nicht stabil genug, um sich von der Zeit des Bruchs bis zur Messung am Synchrotron zu halten (vier Wochen). (ii) Durch die auftretenden Spannungen am Übergang zwischen dem umgewandelten und dem umgebenden, nicht umgewandelten Material, kommt es bereits während des Rissfortschritts zur Auflösung der ferroelektrischen Ordnung. (iii) Der EDZ und die sehr hohe benötigte Transformationsspannung sorgen dafür, dass eine Induzierung der ferroelektrischen Ordnung an der Rissspitze unterdrückt wird.

Zwar wurden bisher in nicht-ergodischen Ferroelektrika, nach vorhergegangenem RF \rightarrow FE Übergang (elektrisch oder mechanisch induziert), keine spontane Rücktransformationen in die nicht-ergodische Relaxorphase beobachtet, doch wurde dabei stets die gesamte Probe umgewandelt [37-39]. Im Fall der CT-Proben würde theoretisch nur ein sehr geringer Anteil der Proben umgewandelt werden, weshalb ein direkter Vergleich nicht einfach gezogen werden kann. Der Beweis dafür, dass die

Spannungskonzentration an der Rissspitze im nicht-ergodischen NBT-0,06BT eine ferroelektrische Ordnung induzieren kann, bleibt weiterhin aus. Hinsichtlich des Risswiderstandes, würde diese jedoch auf Grund der geringen Größe der Prozesszone sehr wahrscheinlich keinen bedeutenden Unterschied machen.

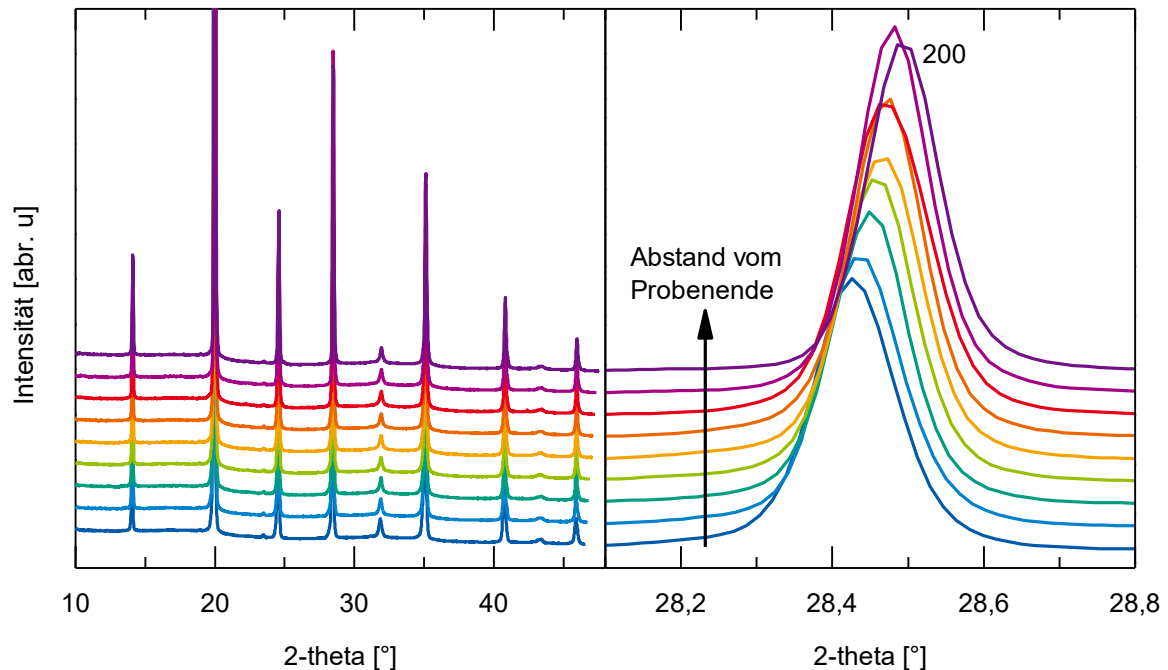
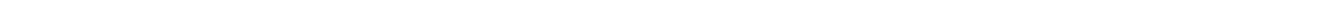


Abbildung 4.17: Röntgenspektren der Bruchfläche einer NBT-0,06BT CT-Probe für den Azimuth Sektor $80^\circ - 100^\circ$: a) Überblick der Diffraktogramme bei unterschiedlichem Abstand zum Probenende (Schrittgröße ~ 1 mm) b) Vergrößerter Teilausschnitt des (200)-Reflexes.

4.6.2. Zusammenfassung

Die Aufnahmen von Risswiderstandskurven mittels CT-Versuchen zeigten in keiner der drei NBT- x BT Kompositionen ($x = 0,03$, $0,06$, und $0,12$) einen signifikanten Verstärkungsmechanismus. Dies stimmt mit den ferroelastischen Kennwerten überein. Aufgrund der hohen Grenzwertspannungen ist nur eine sehr kleine Prozesszonenhöhe ($h \leq 12,8 \mu\text{m}$) zu erwarten und somit auch nur eine sehr geringe Auswirkung auf den Risswiderstand. Trotzdem liegen die absoluten K_{IR} Werte oberhalb der meisten bleifreien Ferroelektrika und auf gleichem Niveau wie PZT. Kleinwinkel Röntgenbeugungsexperimente an den Bruchflächen von NBT-0,06BT zeigten keinen Hinweis auf eine remanente Prozesszone, was die Frage offen lässt, ob während des Rissfortschritts überhaupt ein spannungsinduzierter Übergang in die ferroelektrische Phase stattfindet.



5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es, das mechanische Verhalten, insbesondere das Bruchverhalten von bleifreien $(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ Piezokeramiken zu untersuchen. Dieses Materialsystem wurde aus zwei Gründen ausgesucht. Zum einen wurde es in vorangegangenen Arbeiten aufgrund seiner hohen piezoelektrischen Eigenschaften als vielversprechende bleifreie Alternative für PZT eingestuft, zum anderen ist dieses Mischkristallsystem wissenschaftlich sehr interessant, da es, je nach Komposition, bei Raumtemperatur ferroelektrisches oder auch prototypisches nicht-ergodisches relaxor-ferroelektrisches Verhalten aufweist. Dadurch konnte untersucht werden, wie sich der Relaxorzustand auf das Rissverhalten auswirkt und ob es zu einem risslängenabhängigen Verstärkungsmechanismus kommt.

Mittels Resonanzfrequenz- und Dämpfungsanalyse wurde der E-Modul als Funktion der Temperatur zwischen $T = 25\text{ °C}$ und $T = 800\text{ °C}$ für ungepolte sowie gepolte Proben bestimmt. Die hohe Sensibilität des E-Moduls gegenüber strukturellen Änderungen konnte genutzt werden, um die Übergangstemperatur von der ferroelektrischen Phase in den ergodischen Relaxorzustand zu bestimmen. Besonders deutlich konnte dies an der NBT-0,06BT Keramik demonstriert werden. Hier wurde durch das Polen eine langreichweitige ferroelektrische Ordnung induziert, welche beim Aufheizen ein zusätzliches scharfes Minimum bei $T = T_{F-R}$ erzeugte. Des Weiteren wurde die Burns Temperatur anhand der auftretenden Maxima auf $T_B(\text{NBT-0,03BT}) = 723\text{ °C}$, $T_B(\text{NBT-0,06BT}) = 704\text{ °C}$ und $T_B(\text{NBT-0,12BT}) = 715\text{ °C}$ bestimmt. Auf der Grundlage eines Zwei-Phasen-Kompositmodells wurde ein Vorgehen demonstriert, mit welchem eine quantitative Bestimmung des Volumenanteils der PNRs in Abhängigkeit der Temperatur möglich ist. Die Verläufe konnten in erster Näherung mathematisch durch einen exponentiellen Abfall beschrieben werden.

Die Aufnahme der Dehnung unter uniaxialer Druckspannung zeigte bei allen drei Kompositionen ein nicht-lineares Verhalten mit einer deutlichen remanenten Dehnung nach Entlastung. Hervorgerufen wurde dieses Verhalten allerdings durch zwei unterschiedliche physikalische Effekte. Während in NBT-0,03BT und NBT-0,12BT das ferroelastische Schalten von Domänen für die hohe nicht-lineare Dehnung verantwortlich ist, ist in ungepoltem NBT-0,06BT der spannungsinduzierte Übergang in eine langreichweitige ferroelektrische Domänenstruktur entscheidend. Die benötigten Grenzwert-

spannungen (die Koerzitivspannungen in NBT-0,03BT und NBT-0,12BT, bzw. die Transformationsspannung in NBT-0,06BT) liegen dabei zwischen -134 MPa und -322 MPa. Dies ist vergleichbar mit ferroelastisch harten PZT Keramiken, was für einen Verstärkungsmechanismus, welcher auf einer spannungsinduzierten Prozesszonenbildung beruht, keine gute Voraussetzung ist. Druckversuche von NBT-0,03BT bei erhöhten Temperaturen zeigten, wie erwartet, eine Abnahme der remanenten Dehnung sowie der Koerzitivspannung innerhalb der ferroelektrischen Phase. Oberhalb von T_{F-R} konnte kein Unterschied mehr zwischen vorher ungepolten und gepolten Proben ausgemacht werden, was die Vermutung des vorliegenden ergodischen Relaxorzustandes bekräftigte.

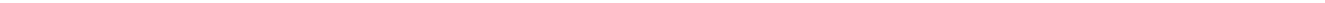
Die Bruchzähigkeit von kurzen Oberflächenrissen wurde mittels der SCF-Methode untersucht. Hierbei wurde im ungepolten Zustand eine Bruchzähigkeit von $1,46 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bis $1,54 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ausgemacht. Durch das Polen der Proben parallel zu den Rissflanken und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung wurde eine Erhöhung auf $1,68 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bis $2,01 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ erreicht. Mit diesen hohen Werten liegt NBT- x BT über den meisten anderen bleifreien und bleihaltigen ferroelektrischen Keramiken. Ein theoretisches Modell wurde aufgestellt, um die Bruchzähigkeiten anhand von ausschließlich messbaren Materialeigenschaften wie dem E-Modul, der remanenten Dehnung und der Grenzwertspannung abschätzen zu können. Der Vergleich der theoretischen Vorhersage mit den gemessenen Ergebnissen zeigt eine gute Übereinstimmung und demonstriert die Fähigkeit des Modells, auch den Einfluss durch vorausgegangene Polungsprozeduren und Temperatur berücksichtigen zu können. Die erzielten hohen Bruchzähigkeiten und die hohen Grenzwertspannungen ließen die Vermutung aufkommen, dass die intrinsische Bruchzähigkeit in NBT- x BT sehr hoch liegen muss.

Diese wurde mittels der Auswertung von Rissöffnungsprofilen von Vickers-Radialrissen bestimmt. Durch das Anpassen der Irwin-Parabel in den ersten $30 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$ hinter der Risspitze konnte in erster Näherung eine intrinsische Bruchzähigkeit von $K_{I0}(\text{ESZ}) = 1,24 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} - 1,47 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bzw. $K_{I0}(\text{EDZ}) = 1,34 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} - 1,58 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ berechnet werden. Diese liegt etwa 80 % über einer Referenzmessung an kommerzieller, ferroelastisch weicher PZT Keramik (PIC 151). Es wird vermutet, dass die hohe intrinsische Bruchzähigkeit vor allem von den strukturellen Eigenschaften von NBT herrührt. Diese Ergebnisse formten weiter das Bild, dass NBT- x BT über kaum relevante Zähigkeitserhöhende Verstärkungsmechanismen verfügt.

Dies wurde abschließend durch Untersuchungen an CT-Proben bestätigt. Die aufgenommenen Risswiderstandskurven zeigten ein sehr flaches Verhalten und somit keinen signifikanten Verstärkungsmechanismus ($K_{II}^{\text{max}} \leq 0,1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$). Die ermittelten Risswiderstände lagen unterhalb der mittels SCF-Methode berechneten Werte, was vor allem durch die Unterschiede im Spannungszustand

und der Rissgeschwindigkeit begründet wurde. Um herauszufinden, ob sich überhaupt eine remanente spannungsinduzierte Prozesszone in NBT-0,06BT Keramiken an den Rissflanken gebildet hat, wurden röntgendiffraktografische Untersuchungen an den Bruchflächen von CT-Proben durchgeführt. Die Experimente ergaben keine Hinweise auf eine solche ausgerichtete tetragonale oder rhomboedrische langreichweitige Struktur. Über die Gründe konnten an dieser Stelle allerdings nur Vermutungen angestellt werden und es bedarf somit zukünftiger Untersuchungen. Geeignete *in situ* Untersuchungen während des Rissfortschritts könnten Aufschluss darüber geben, ob es zu einem reversiblen FE → RF Übergang an der Rissspitze kommt.

Diese Arbeit hat gezeigt, dass NBT-*x*BT eine hohe Bruchzähigkeit, vor allem auf Grund der hohen intrinsischen Bruchzähigkeit besitzt. Dies macht NBT-*x*BT aus mechanischer Sicht zu einer geeigneten Alternative für PZT. Für die Kommerzialisierung sind jedoch weitere Untersuchungen, insbesondere bezüglich der Langzeitbeständigkeit unter zyklischer Belastung und korrosiver Umgebung unabdingbar. Die Frage bzgl. des Wirkens von zähigkeitssteigernden Mechanismen in ferroelektrischen Relaxoren konnte in diesem Projekt nicht abschließend geklärt werden. Grund hierfür war vor allem die hohe Transformationsspannung von NBT-0,06BT, welche nötig ist, um die ferroelektrische Phase zu induzieren. Für das genauere Verständnis wären gezielte Untersuchungen an ferroelektrischen Relaxoren mit einer geringeren Transformationsspannung notwendig.



Anhang

Anhang I: 3-Term-Approximation des Rissöffnungsprofils

Das Rissöffnungsprofil von Vickers-Radialrissen kann durch folgende 3-Term-Approximation beschrieben werden [251]:

$$u(a-x) = \frac{K_{I0}}{Y'} \sqrt{c_2} \left[\sqrt{\frac{8}{\pi}} \sqrt{\frac{a-x}{c_2}} + A_1 \left(\sqrt{\frac{a-x}{c_2}} \right)^{3/2} + A_2 \left(\sqrt{\frac{a-x}{c_2}} \right)^{5/2} \right] \quad (53)$$

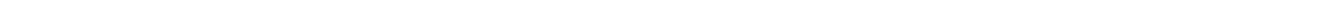
Die Koeffizienten für die höheren Terme sind:

$$A_1 = 11,7 \cdot \exp \left[-2,063 \left(\frac{a}{c_2} - 1 \right)^{0,28} \right] - \frac{0,898}{\frac{a}{c_2} - 1} \quad (54)$$

und

$$A_2 = 44,5 \cdot \exp \left[-3,712 \left(\frac{a}{c_2} - 1 \right)^{0,28} \right] - \frac{1}{\left(\frac{a}{c_2} - 1 \right)^{3/2}} \quad (55)$$

Der Parameter c_2 wird hierbei üblicherweise mit der halben Diagonalen des Vickers-Eindrucks gleichgesetzt.



Literaturverzeichnis

- [1] Knowledge Sourcing Intelligence LLP, *Piezoelectric Devices Market - Industry Trends, Opportunities and Forecasts to 2023*, Noida, Indien, 2017.
- [2] MarketsandMarkets, *Piezoelectric Devices Market by Material (Piezoceramics, Piezopolymers, Piezocomposites, Piezocrystals), Product (Actuators, Transducers, Motors, Sensors, Generators), Application (Industrial, Automotive, Healthcare, Consumer) - Global Forecast to 2022*, Pune, Indien, 2017.
- [3] Grand View Research Inc., *Piezoelectric Materials Market Analysis By Product (Ceramics, Polymers, Composites), By Application (Actuators, Sensors, Motors, Acoustic Devices, Generators, SONAR, Transducers), By End-Use (Consumer Goods, Automotive) & Segment Forecast, 2014 - 2025*, San Francisco, USA, 2016.
- [4] Kosec M., Malic B., Wolny W., James A., Alemany C. & Pardo L., *Journal of the Korean Physical Society* **32** (1998) 1163-1166.
- [5] Richtlinie 2000/53/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. September 2000 über Altfahrzeuge - Erklärung der Kommission, ABl. L 269 vom 21.10.2000, S. 34-43.
- [6] Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe, ABl. L 396 vom 30.12.2006, S. 1-520.
- [7] Richtlinie 2002/96/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Januar 2003 über Elektro- und Elektronik-Altgeräte, ABl. L 37 vom 13.2.2003, S. 24-39.
- [8] Richtlinie 2012/19/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Juli 2012 zu Elektro- und Elektronik-Altgeräten (Neufassung), ABl. L 197 vom 24.7.2012, S. 38-71.
- [9] Richtlinie 2002/95/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Januar 2003 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten, ABl. L 37 vom 13.2.2003, S. 19-23.
- [10] Richtlinie 2011/65/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (Neufassung), ABl. L 174 vom 1.7.2011, S. 88-110.
- [11] Order of the Ministry of Information Industry No. 39, Measures for the Administration on Pollution Control of Electronic Information Products, China, 2006.
- [12] U.S. California Senate Bill No. 50, Solid Waste: Hazardous Electronic Waste, Chapter 863, USA, 2004.

-
- [13] Gensch C.-O., Baron Y., Blepp M., Moch K. & Moritz S., *Assistance to the Commission on Technological Socio-Eco-nomic and Cost-Benefit Assessment Related to Exemptions from the Substance Restrictions in Electrical and Electronic Equipment: Study to assess renewal requests for 29 RoHS 2 Annex III exemptions*, Eunomia Research & Consulting Ltd., [online] verfügbar: http://rohs.exemptions.oeko.info/fileadmin/user_upload/RoHS_Pack_9/RoHS-Pack_9_Part_SOLDERS_06-2016.pdf, 2016.
- [14] Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T. & Nakamura M., *Nature* **432**[7013] (2004) 84–87.
- [15] Rödel J., Webber K.G., Dittmer R., Jo W., Kimura M. & Damjanovic D., *Journal of the European Ceramic Society* **35**[6] (2015) 1659-1681.
- [16] Koruza J., Bell A.J., Frömling T., Webber K.G., Wang K. & Rödel J., *Journal of Materiomics* [4] (2018) 13-26.
- [17] Panda P.K., *Journal of Materials Science* **44**[19] (2009) 5049-5062.
- [18] Hong C.-H., Kim H.-P., Choi B.-Y., Han H.-S., Son J.S., Ahn C.W. & Jo W., *Journal of Materiomics* **2**[1] (2016) 1-24.
- [19] Zhang S.-T., Kouna Njiwa A.B., Aulbach E., Ehrenberg H. & Rödel J., *Applied Physics Letters* **91**[11] (2007) 112906.
- [20] Nagata H., Hiruma Y. & Takenaka T., *Journal of the Ceramic Society of Japan* **118**[1380] (2010) 726-730.
- [21] Jo W., Dittmer R., Acosta M., Zang J., Groh C., Sapper E., Wang K. & Rödel J., *Journal of Electroceramics* **29**[1] (2012) 71-93.
- [22] Sapper E., Gassmann A., Gjødvad L., Jo W., Granzow T. & Rödel J., *Journal of the European Ceramic Society* **34**[3] (2014) 653-661.
- [23] Chandrasekhar M. & Kumar P., *Ceramics International* **41**[4] (2015) 5574-5580.
- [24] Tou T., Hamaguti Y., Maida Y., Yamamori H., Takahashi K. & Terashima Y., *Japanese Journal of Applied Physics* **48**[7S] (2009) 07GM03.
- [25] Lee H.J., Ural S.O., Chen L., Uchino K. & Zhang S., *Journal of the American Ceramic Society* **95**[11] (2012) 3383-3386.
- [26] Doshida Y., Shimizu H., Mizuno Y. & Tamura H., *Japanese Journal of Applied Physics* **52**[7S] (2013) 07HE01.
- [27] Hejazi M., Taghaddos E., Gurdal E., Uchino K. & Safari A., *Journal of the American Ceramic Society* **97**[10] (2014) 3192–3196.
- [28] Ditas P., Henning E. & Kynast A., *Sensoren und Messsysteme 2014 - Beiträge der 17. ITG/GMA-Fachtagung* **250** (2014).
- [29] Koruza J., Kodumudi Venkataraman L. & Malič B., *Lead-free perovskite ferroelectrics*, in *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*, Elsevier (2018) 51-68.
- [30] Cross L.E., *Ferroelectrics* **76**[1] (1987) 241-267.

-
-
- [31] Bokov A.A. & Ye Z.G., *Journal of Materials Science* **41**[1] (2006) 31-52.
- [32] Shvartsman V.V. & Lupascu D.C., *Journal of the American Ceramic Society* **95**[1] (2012) 1-26.
- [33] McMeeking R.M., *Engineering Fracture Mechanics* **64**[2] (1999) 217-244.
- [34] Zhang T.-Y., Zhao M. & Tong P., *Fracture of piezoelectric ceramics*, in *Advances in Applied Mechanics*, Elsevier (2002) 147-289.
- [35] Schneider G.A., *Annual Review of Materials Research* **37**[1] (2007) 491-538.
- [36] Simons H., Daniels J., Jo W., Dittmer R., Studer A., Avdeev M., Rödel J. & Hoffman M., *Applied Physics Letters* **98**[8] (2011) 082901.
- [37] Garg R., Rao B.N., Senyshyn A., Krishna P.S.R. & Ranjan R., *Physical Review B* **88**[1] (2013) 014103.
- [38] Ehara Y., Novak N., Ayrikryan A., Geiger P.T. & Webber K.G., *Journal of Applied Physics* **120**[17] (2016) 174103.
- [39] Schader F.H., Wang Z., Hinterstein M., Daniels J.E. & Webber K.G., *Physical Review B* **93**[13] (2016) 134111.
- [40] Jo W. & Rödel J., *Applied Physics Letters* **99**[4] (2011) 042901.
- [41] Jaffe B., Cook W.R. & Jaffe H., *Piezoelectric ceramics*, Non-metallic solids, Academic Press Inc. (1971).
- [42] Lines M.E. & Glass A.M., *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford Classic Texts in the Physical Sciences, Clarendon Press (1977).
- [43] Fang D. & Liu J., *Fracture Mechanics of Piezoelectric and Ferroelectric Solids*, Tsinghua University Press und Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2013).
- [44] Munz D. & Fett T., *Ceramics: Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1999).
- [45] Buchanan R.C., *Ceramic Materials for Electronics: Processing, Properties, and Applications*, Marcel Dekker Inc. (1986).
- [46] Curie J. & Curie P., *Bulletin de la Société minérologique de France* **3** (1880) 90-90.
- [47] Megaw H.D., *Nature* **155** (1945) 484-485.
- [48] Kay H.F. & Vousden P., *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **40**[309] (1949) 1019-1040.
- [49] Rushman D.F. & Strivens M.A., *Transactions of the Faraday Society* **42**[0] (1946) A231-A238.
- [50] Glazer A., *Acta Crystallographica Section A* **31**[6] (1975) 756-762.
- [51] Setter N., *Piezoelectric Materials in Devices: Extended Reviews on Current and Emerging Piezoelectric Materials, Technology, and Applications*, EPFL (2002).
- [52] Kamlah M., *Continuum Mechanics and Thermodynamics* **13**[4] (2001) 219-268.

-
- [53] Webber K.G., Aulbach E., Key T., Marsilius M., Granzow T. & Rödel J., *Acta Materialia* **57**[15] (2009) 4614-4623.
- [54] Fett T., Munz D. & Thun G., *Journal of the American Ceramic Society* **81**[1] (1998) 269-272.
- [55] Fett T., Muller S., Munz D. & Thun G., *Journal of Materials Science Letters* **17**[4] (1998) 261-265.
- [56] Fröhlich A., *Mikromechanisches Modell zur Ermittlung effektiver Materialeigenschaften von piezoelektrischen Polykristallen*, PhD thesis, Universität Karlsruhe (2001).
- [57] Ye Z.G., *Key Engineering Materials* **155-156** (1998) 81-122.
- [58] Cowley R.A., Gvasaliya S.N., Lushnikov S.G., Roessli B. & Rotaru G.M., *Advances in Physics* **60**[2] (2011) 229-327.
- [59] Samara G.A., *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**[9] (2003) R367-R411.
- [60] McQuade R.R. & Dolgos M.R., *Journal of Solid State Chemistry* **242** (2016) 140-147.
- [61] Smolenskii G.A. & Isupov V.A., *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* **24**[8] (1954) 1375-1386.
- [62] Burns G. & Scott B., *Solid State Communications* **13**[3] (1973) 423-426.
- [63] Burns G. & Dacol F.H., *Ferroelectrics* **104**[1] (1990) 25-35.
- [64] Jeong I.K., Darling T.W., Lee J.K., Proffen T., Heffner R.H., Park J.S., Hong K.S., Dmowski W. & Egami T., *Physical Review Letters* **94**[14] (2005) 147602.
- [65] Svitelskiy O., Toulouse J., Yong G. & Ye Z.G., *Physical Review B* **68**[10] (2003) 104107.
- [66] Mihailova B., Bastjan M., Schulz B., Rübhausen M., Gospodinov M., Stosch R., Güttler B., Malcherek T. & Bismayer U., *Applied Physics Letters* **90**[4] (2007) 042907.
- [67] Blinc R., Gregorovič A., Zalar B., Pirc R. & Lushnikov S.G., *Physical Review B* **61**[1] (2000) 253-257.
- [68] Zhou D.H., Hoatson G.L., Vold R.L. & Fayon F., *Physical Review B* **69**[13] (2004) 134104.
- [69] Egami T., Mamontov E., Dmowski W. & Vakhrushev S.B., *AIP Conference Proceedings* **677**[1] (2003) 48-54.
- [70] Glazounov A.E. & Tagantsev A.K., *Applied Physics Letters* **73**[6] (1998) 856-858.
- [71] Vogel H., *Zeitschrift der Physik* **22** (1921) 645-646.
- [72] Fulcher G.S., *Journal of the American Ceramic Society* **8**[6] (1925) 339-355.
- [73] Colla E.V., Koroleva E.Y., Okuneva N.M. & Vakhrushev S.B., *Physical Review Letters* **74**[9] (1995) 1681-1684.
- [74] Westphal V., Kleemann W. & Glinchuk M.D., *Physical Review Letters* **68**[6] (1992) 847-850.
- [75] Kutnjak Z., Filipič C., Pirc R., Levstik A., Farhi R. & El Marssi M., *Physical Review B* **59**[1] (1999) 294-301.

-
-
- [76] Levstik A., Kutnjak Z., Filipič C. & Pirc R., *Physical Review B* **57**[18] (1998) 11204-11211.
- [77] Noblanc O., Gaucher P. & Calvarin G., *Journal of Applied Physics* **79**[8] (1996) 4291-4297.
- [78] Algueró M., Jiménez B. & Pardo L., *Applied Physics Letters* **87**[8] (2005) 082910.
- [79] Ye Z.G., Bing Y., Gao J., Bokov A.A., Stephens P., Noheda B. & Shirane G., *Physical Review B* **67**[10] (2003) 104104.
- [80] Dai X., DiGiovanni A. & Viehland D., *Journal of Applied Physics* **74**[5] (1993) 3399-3405.
- [81] Dai X., Xu Z. & Viehland D., *Philosophical Magazine Part B* **70**[1] (1994) 33-48.
- [82] Viehland D., Jang S.J., Cross L.E. & Wuttig M., *Journal of Applied Physics* **68**[6] (1990) 2916-2921.
- [83] Xi Y., Zhili C. & Cross L.E., *Journal of Applied Physics* **54**[6] (1983) 3399-3403.
- [84] Novak N., Pirc R., Wencka M. & Kutnjak Z., *Physical Review Letters* **109**[3] (2012) 037601.
- [85] Ehara Y., Novak N., Yasui S., Itoh M. & Webber K.G., *Applied Physics Letters* **107**[26] (2015) 262903.
- [86] Burns G. & Dacol F.H., *Solid State Communications* **48**[10] (1983) 853-856.
- [87] Cross L.E., *Relaxor Ferroelectrics*, in *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008) 131-155.
- [88] Born M. & Huang K., *Dynamical Theories of Crystal Lattices*, Clarendon Press (1998).
- [89] Wachtman J.B., Tefft W.E., Lam D.G. & Apstein C.S., *Physical Review* **122**[6] (1961) 1754-1759.
- [90] Bouzid A., Bourim E.M., Gabbay M. & Fantozzi G., *Journal of the European Ceramic Society* **25**[13] (2005) 3213-3221.
- [91] Cheng B.L., Gabbay M., Duffy W. & Fantozzi G., *Journal of Materials Science* **31**[18] (1996) 4951-4955.
- [92] Viehland D., Jang S.J., Cross E. & Wuttig M., *Philosophical Magazine A* **64**[4] (1991) 835-849.
- [93] Tsukada S. & Kojima S., *Physical Review B* **78**[14] (2008) 144106.
- [94] Shabbir G., Ko J.-H., Kojima S. & Yin Q.-R., *Applied Physics Letters* **82**[26] (2003) 4696-4698.
- [95] Lushnikov S.G., Fedoseev A.I., Gvasaliya S.N. & Kojima S., *Physical Review B* **77**[10] (2008) 104122.
- [96] Carpenter M.A., Bryson J.F.J., Catalan G., Zhang S.J. & Donnelly N.J., *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**[4] (2012) 045902.
- [97] Smirnova E., Sotnikov A., Ktitorov S., Schmidt H. & Weihnacht M., *Proceedings of ISAF-ECAPD-PFM* (2012) 1-4.

-
-
- [98] Carpenter M.A., Bryson J.F.J., Catalan G. & Howard C.J., *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**[4] (2012) 045901.
- [99] Salje E.K.H., Carpenter M.A., Nataf G.F., Picht G., Webber K., Weerasinghe J., Lisenkov S. & Bellaiche L., *Physical Review B* **87**[1] (2013) 014106.
- [100] Hlinka J., *Journal of Advanced Dielectrics* **02**[02] (2012) 1241006.
- [101] Smolenskii G.A., Isupov V.A., Agranovskaya A.I. & Krainik N.N., *Soviet Physics-Solid State* **2**[11] (1961) 2651-2654.
- [102] Smolenskii G.A., Isupov V.A., Agranovskaya A.I. & Popov S.N., *Soviet Physics-Solid State* **2**[11] (1961) 2584-2594.
- [103] Viehland D., Jang S.J., Cross L.E. & Wuttig M., *Physical Review B* **46**[13] (1992) 8003-8006.
- [104] Bell A.J., *Journal of Physics: Condensed Matter* **5**[46] (1993) 8773.
- [105] Imry Y. & Ma S.-K., *Physical Review Letters* **35**[21] (1975) 1399-1401.
- [106] Kleemann W., *International Journal of Modern Physics B* **07**[13] (1993) 2469-2507.
- [107] Kleemann W. & Klossner A., *Ferroelectrics* **150**[1] (1993) 35-45.
- [108] Yoshida M., Mori S., Yamamoto N., Uesu Y. & Kiat J.M., *Ferroelectrics* **217**[1] (1998) 327-333.
- [109] Davies P.K. & Akbas M.A., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**[2] (2000) 159-166.
- [110] Egami T., Dmowski W., Teslic S., Davies P.K., Chen I.W. & Chen H., *Ferroelectrics* **206**[1] (1998) 231-244.
- [111] Fu D., Taniguchi H., Itoh M. & Mori S., *Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN) Relaxor: Dipole Glass or Nano-Domain Ferroelectric?*, in *Advances in Ferroelectrics*, InTech (2012) Ch. 3.
- [112] Glazounov A.E., Tagantsev A.K. & Bell A.J., *Physical Review B* **53**[17] (1996) 11281-11284.
- [113] Tagantsev A.K. & Glazounov A.E., *Physical Review B* **57**[1] (1998) 18-21.
- [114] Glazounov A.E. & Tagantsev A.K., *Ferroelectrics* **221**[1] (1999) 57-66.
- [115] Pirc R. & Blinc R., *Physical Review B* **60**[19] (1999) 13470-13478.
- [116] Pirc R., Blinc R. & Bobnar V., *Physical Review B* **63**[5] (2001) 054203.
- [117] Blinc R., Dolinšek J., Gregorovič A., Zalar B., Filipič C., Kutnjak Z., Levstik A. & Pirc R., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**[2] (2000) 177-183.
- [118] Rödel J., Jo W., Seifert K.T.P., Anton E.-M., Granzow T. & Damjanovic D., *Journal of the American Ceramic Society* **92**[6] (2009) 1153-1177.
- [119] Takenaka T., Maruyama K. & Sakata K., *Japanese Journal of Applied Physics* **30**[9S] (1991) 2236-2239.
- [120] Tan X., Aulbach E., Jo W., Granzow T., Kling J., Marsilius M., Kleebe H.J. & Rödel J., *Journal of Applied Physics* **106**[4] (2009) 044107.

-
-
- [121] Hiruma Y., Watanabe Y., Nagata H. & Takenaka T., *Key Engineering Materials* **350** (2007) 93-96.
- [122] Hiruma Y., Nagata H. & Takenaka T., *Journal of Applied Physics* **104**[12] (2008) 124106.
- [123] Daniels J.E., Jo W., Rödel J. & Jones J.L., *Applied Physics Letters* **95**[3] (2009) 032904.
- [124] Jo W., Daniels J.E., Jones J.L., Tan X., Thomas P.A., Damjanovic D. & Rödel J., *Journal of Applied Physics* **109**[1] (2011) 014110.
- [125] Ranjan R. & Dviwedi A., *Solid State Communications* **135**[6] (2005) 394-399.
- [126] Sundari S.S., Binay K. & Dhanasekaran R., *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **43**[1] (2013) 012010.
- [127] Ma C. & Tan X., *Journal of the American Ceramic Society* **94**[11] (2011) 4040-4044.
- [128] Usher T.-M., Forrester J.S., Cruz C.R.d. & Jones J.L., *Applied Physics Letters* **101**[15] (2012) 152906.
- [129] Ge W., Luo C., Zhang Q., Ren Y., Li J., Luo H. & Viehland D., *Applied Physics Letters* **105**[16] (2014) 162913.
- [130] Maurya D., Murayama M., Pramanick A., Jr. W.T.R., An K. & Priya S., *Journal of Applied Physics* **113**[11] (2013) 114101.
- [131] Groszewicz P.B., Breitzke H., Dittmer R., Sapper E., Jo W., Buntkowsky G. & Rödel J., *Physical Review B* **90**[22] (2014) 220104(R).
- [132] Jo W., Schaab S., Sapper E., Schmitt L.A., Kleebe H.-J., Bell A.J. & Rödel J., *Journal of Applied Physics* **110**[7] (2011) 074106.
- [133] Picht G., Töpfer J. & Hennig E., *Journal of the European Ceramic Society* **30**[16] (2010) 3445-3453.
- [134] Ma C., Guo H., Beckman S.P. & Tan X., *Physical Review Letters* **109**[10] (2012) 107602.
- [135] Ye Z.-G. & Schmid H., *Ferroelectrics* **145**[1] (1993) 83-108.
- [136] Prosandeev S., Wang D., Akbarzadeh A.R., Dkhil B. & Bellaiche L., *Physical Review Letters* **110**[20] (2013) 207601.
- [137] Qu W., Zhao X. & Tan X., *Journal of Applied Physics* **102**[8] (2007) 084101.
- [138] Schader F.H., *Mechanical Stability of the Electromechanical Properties and Phase Transitions in Lead-Containing and Lead-Free Ferroelectrics*, PhD thesis, Technische Universität Darmstadt (2016).
- [139] Sapper E., Novak N., Jo W., Granzow T. & Rödel J., *Journal of Applied Physics* **115**[19] (2014) 194104.
- [140] Webber K.G., Zhang Y., Jo W., Daniels J.E. & Rödel J., *Journal of Applied Physics* **108**[1] (2010) 014101.

-
-
- [141] Webber K.G., Vögler M., Khansur N.H., Kaeswurm B., Daniels J.E. & Schader F.H., *Smart Materials and Structures* **26**[6] (2017) 063001.
- [142] Riemer L.M., Lalitha K.V., Jiang X., Liu N., Dietz C., Stark R.W., Groszewicz P.B., Buntkowsky G., Chen J., Zhang S.-T., Rödel J. & Koruza J., *Acta Materialia* **136** (2017) 271-280.
- [143] Newnham R.E., Skinner D.P. & Cross L.E., *Materials Research Bulletin* **13**[5] (1978) 525-536.
- [144] Griffith A.A., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* **221**[582-593] (1921) 163-198.
- [145] Gross D. & Seelig T., *Bruchmechanik: mit einer Einführung in die Mikromechanik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2001).
- [146] Irwin G.R., *Journal of applied mechanics* **24**[3] (1957) 361-364.
- [147] Lawn B., *Fracture of Brittle Solids*, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press (1993).
- [148] Faber K.T. & Evans A.G., *Acta Metallurgica* **31**[4] (1983) 565-576.
- [149] Rödel J., *Journal of the European Ceramic Society* **10**[3] (1992) 143-150.
- [150] Rödel J., *Journal of the European Ceramic Society* **9**[4] (1992) 323-334.
- [151] Garvie R.C., Hannink R.H. & Pascoe R.T., *Nature* **258**[5537] (1975) 703-704.
- [152] McMeeking R.M. & Evans A.G., *Journal of the American Ceramic Society* **65**[5] (1982) 242-246.
- [153] Hannink R.H.J., Kelly P.M. & Muddle B.C., *Journal of the American Ceramic Society* **83**[3] (2000) 461-487.
- [154] Swain M.V. & Rose L.R.F., *Journal of the American Ceramic Society* **69**[7] (1986) 511-518.
- [155] Budiansky B., Hutchinson J.W. & Lambropoulos J.C., *International Journal of Solids and Structures* **19**[4] (1983) 337-355.
- [156] Meschke F., Kolleck A. & Schneider G.A., *Journal of the European Ceramic Society* **17**[9] (1997) 1143-1149.
- [157] Cook R.F., Freiman S.W., Lawn B.R. & Pohanka R.C., *Ferroelectrics* **50**[1] (1983) 267-272.
- [158] Kouna Njiwa A.B., Fett T., Lupascu D.C. & Rödel J., *Engineering Fracture Mechanics* **73**[3] (2006) 309-317.
- [159] Landis C.M., *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **51**[8] (2003) 1347-1369.
- [160] Seo Y.-H., Vögler M., Isaia D., Aulbach E., Rödel J. & Webber K.G., *Acta Materialia* **61**[17] (2013) 6418-6427.
- [161] Glazounov A.E., Kungl H., Reszat J.-T., Hoffmann M.J., Kolleck A., Schneider G.A. & Wroblewski T., *Journal of the American Ceramic Society* **84**[12] (2001) 2921-2929.
- [162] Hackemann S. & Pfeiffer W., *Journal of the European Ceramic Society* **23**[1] (2003) 141-151.

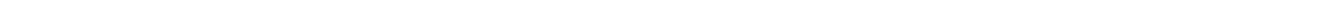
-
- [163] Kounga Njiwa A.B., Lupascu D.C. & Rödel J., *Acta Materialia* **52**[16] (2004) 4919-4927.
- [164] Förderreuther A., Thurn G., Zimmermann A. & Aldinger F., *Journal of the European Ceramic Society* **22**[12] (2002) 2023-2031.
- [165] Meschke F., Raddatz O., Kolleck A. & Schneider G.A., *Journal of the American Ceramic Society* **83**[2] (2000) 353-361.
- [166] Fett T., Glazounov A., Hoffmann M.J., Munz D. & Thun G., *Engineering Fracture Mechanics* **68**[10] (2001) 1207-1218.
- [167] Pojprapai S., Jones J.L., Vodenitcharova T., Bernier J.V. & Hoffman M., *Scripta Materialia* **64**[1] (2011) 1-4.
- [168] Vögler M., Acosta M., Brandt D.R.J., Molina-Luna L. & Webber K.G., *Engineering Fracture Mechanics* **144** (2015) 68-77.
- [169] Dos Santos e Lucato S.L., Lupascu D.C. & Rödel J., *Journal of the American Ceramic Society* **83**[2] (2000) 424-426.
- [170] Pisarenko G.G., Chushko V.M. & Kovalev S.P., *Journal of the American Ceramic Society* **68**[5] (1985) 259-265.
- [171] Lynch C.S., *Acta Materialia* **46**[2] (1998) 599-608.
- [172] Mehta K. & Virkar A.V., *Journal of the American Ceramic Society* **73**[3] (1990) 567-574.
- [173] Fu R. & Zhang T.-Y., *Journal of the American Ceramic Society* **83**[5] (2000) 1215-1218.
- [174] Fang F. & Yang W., *Materials Letters* **46**[2-3] (2000) 131-135.
- [175] Quinn G.D. & Bradt R.C., *Journal of the American Ceramic Society* **90**[3] (2007) 673-680.
- [176] Marshall D.B., Cook R.F., Padture N.P., Oyen M.L., Pajares A., Bradby J.E., Reimanis I.E., Tandon R., Page T.F., Pharr G.M. & Lawn B.R., *Journal of the American Ceramic Society* **98**[9] (2015) 2671-2680.
- [177] Bermejo R., Grünbichler H., Kreith J. & Auer C., *Journal of the European Ceramic Society* **30**[3] (2010) 705-712.
- [178] Dos Santos e Lucato S.L., *Journal of the American Ceramic Society* **86**[6] (2003) 1037-1039.
- [179] Hizebry A., Saâdaoui M., Elattaoui H., Chevalier J. & Fantozzi G., *Materials Science and Engineering: A* **499**[1-2] (2009) 368-373.
- [180] Salz C.R.J., Hoffman M., Westram I. & Rödel J., *Journal of the American Ceramic Society* **88**[5] (2005) 1331-1333.
- [181] Oates W.S., Lynch C.S., Lupascu D.C., Kounga Njiwa A.B., Aulbach E. & Rödel J., *Journal of the American Ceramic Society* **87**[7] (2004) 1362-1364.
- [182] Kolleck A., Schneider G.A. & Meschke F.A., *Acta Materialia* **48**[16] (2000) 4099-4113.

-
- [183] Kouna Njiwa A.B., Fett T., Lupascu D.C. & Rödel J., *Journal of the American Ceramic Society* **86**[11] (2003) 1973-1975.
- [184] Fett T., Kouna Njiwa A.B. & Rödel J., *International Journal of Fracture* **134**[2] (2005) 151-159.
- [185] Chen W., Lupascu D.C., Rödel J. & Lynch C.S., *Journal of the American Ceramic Society* **84**[3] (2001) 593-597.
- [186] Oates W.S., Lynch C.S., Kouna Njiwa A.B. & Lupascu D.C., *Journal of the American Ceramic Society* **88**[7] (2005) 1838-1844.
- [187] Zeng K., Pang Y.-S., Shen L., Rajan K.K. & Lim L.-C., *Materials Science and Engineering: A* **472**[1-2] (2008) 35-42.
- [188] Efe C., Yilmaz H., Tur Y. & Duran C., *International Journal of Chemical Engineering and Applications* **5**[5] (2014) 429-432.
- [189] Yang W. & Zhu T., *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **46**[2] (1998) 291-311.
- [190] Zhu T. & Yang W., *Acta Materialia* **45**[11] (1997) 4695-4702.
- [191] Yang W., Fang F. & Tao M., *International Journal of Solids and Structures* **38**[10] (2001) 2203-2211.
- [192] Reece M.J. & Guio F., *Journal of the European Ceramic Society* **21**[10] (2001) 1433-1436.
- [193] Reece M.J. & Guio F., *Philosophical Magazine A* **82**[1] (2002) 29-38.
- [194] Hwang S.C., Lynch C.S. & McMeeking R.M., *Acta Metallurgica et Materialia* **43**[5] (1995) 2073-2084.
- [195] Huber J.e., Fleck N.a., Landis C.M. & McMeeking R.M., *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **47**[8] (1999) 1663-1697.
- [196] Landis C.M., *Journal of applied mechanics* **70**[4] (2003) 470-478.
- [197] Landis C.M., *International Journal of Fracture* **126**[1] (2004) 1-16.
- [198] Wang J. & Landis C.M., *Journal of Materials Research* **21**[1] (2006) 13-20.
- [199] Kreher W.S., *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **50**[5] (2002) 1029-1050.
- [200] ASTM C20-00 (2015), *Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water*, ASTM International, West Conshohocken, PA (2015).
- [201] Trelcat J.-F., Courtois C., Rguiti M., Leriche A., Duvigneaud P.-H. & Segato T., *Ceramics International* **38**[4] (2012) 2823-2827.
- [202] Mendelson M.I., *Journal of the American Ceramic Society* **52**[8] (1969) 443-446.

-
-
- [203] ASTM E1876-15, *Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration*, ASTM International, West Conshohocken, PA (2015).
- [204] ASTM C1421-16, *Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature*, ASTM International, West Conshohocken, PA (2016).
- [205] Wells A., *British Welding Journal* **10**[11] (1963) 563-70.
- [206] Rödel J., Kelly J., Stoudt M. & Bennison S., *Scanning microscopy* **5**[1] (1991) 29-35.
- [207] ASTM E1820-17, *Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness*, ASTM International, West Conshohocken, PA (2017).
- [208] Vögler M., Novak N., Schader F.H. & Rödel J., *Physical Review B* **95**[2] (2017) 024104.
- [209] Vögler M., Daniels J.E., Webber K.G. & Rödel J., *Scripta Materialia* **136** (2017) 115-119.
- [210] Denkhaus S.M., Vögler M., Novak N. & Rödel J., *Journal of the American Ceramic Society* **100**[10] (2017) 4760-4769.
- [211] Groszewicz P.B., Gröting M., Breitzke H., Jo W., Albe K., Buntkowsky G. & Rödel J., *Scientific Reports* **6** (2016) 31739.
- [212] Anton E.-M., Jo W., Damjanovic D. & Rödel J., *Journal of Applied Physics* **110**[9] (2011) 094108.
- [213] Rao B.N., Avdeev M., Kennedy B. & Ranjan R., *Physical Review B* **92**[21] (2015) 214107.
- [214] Xu C., Lin D. & Kwok K.W., *Solid State Sciences* **10**[7] (2008) 934-940.
- [215] Ma C., Tan X., Dul'kin E. & Roth M., *Journal of Applied Physics* **108**[10] (2010) 104105.
- [216] Gehring P.M., Hiraka H., Stock C., Lee S.H., Chen W., Ye Z.G., Vakhrushev S.B. & Chowdhuri Z., *Physical Review B* **79**[22] (2009) 224109.
- [217] Bobnar V., Filipič C., Levstik A. & Kutnjak Z., *Journal of Applied Physics* **107**[8] (2010) 084104.
- [218] Toulouse J., Jiang F., Svitelskiy O., Chen W. & Ye Z.G., *Physical Review B* **72**[18] (2005) 184106.
- [219] Ko J.-H., Kim D.H. & Kojima S., *Physical Review B* **77**[10] (2008) 104110.
- [220] Lee B.W., Ko J.-H., Li X. & Luo H., *Ferroelectrics* **490**[1] (2016) 43-50.
- [221] Onda Y., Tsukada S., Hidaka Y. & Kojima S., *Ferroelectrics* **405**[1] (2010) 62-66.
- [222] Weng G., *International Journal of Engineering Science* **22**[7] (1984) 845-856.
- [223] Mori T. & Tanaka K., *Acta Metallurgica* **21**[5] (1973) 571-574.
- [224] Pardo L., Mercadelli E., Garcia A., Brebol K. & Galassi C., *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **58**[9] (2011) 1893-1904.

-
- [225] Chu B.-J., Chen D.-R., Li G.-R. & Yin Q.-R., *Journal of the European Ceramic Society* **22**[13] (2002) 2115-2121.
- [226] Hiruma Y., Nagata H. & Takenaka T., *Journal of Applied Physics* **105**[8] (2009) 084112.
- [227] Fett T., Munz D. & Thun G., *Ferroelectrics* **274**[1] (2002) 67-81.
- [228] Cordero F., Craciun F., Trequattrini F., Mercadelli E. & Galassi C., *Physical Review B* **81**[14] (2010) 144124.
- [229] Suchanicz J. & Kruzina T.V., *Materials Science and Engineering: B* **178**[13] (2013) 889-895.
- [230] Qiao X.-S., Chen X.-M., Lian H.-L., Chen W.-T., Zhou J.-P. & Liu P., *Journal of the American Ceramic Society* **99**[1] (2016) 198-205.
- [231] Yao Y., Sun Z., Ji Y., Yang Y., Tan X. & Ren X., *Science and Technology of Advanced Materials* **14**[3] (2013) 035008.
- [232] Jo W., Daniels J., Damjanovic D., Kleemann W. & Rödel J., *Applied Physics Letters* **102**[19] (2013) 192903.
- [233] Sapper E., Schaab S., Jo W., Granzow T. & Rödel J., *Journal of Applied Physics* **111**[1] (2012) 014105.
- [234] Ogawa T., *Acoustic Wave Velocity Measurement on Piezoelectric Ceramics*, in *Piezoelectric Materials and Devices - Practice and Applications*, InTech (2013) 35-55.
- [235] Schäufele A.B. & Heinz Härdtl K., *Journal of the American Ceramic Society* **79**[10] (1996) 2637-2640.
- [236] Calderon-Moreno J.M., *Materials Science and Engineering: A* **315**[1-2] (2001) 227-230.
- [237] Cao H. & Evans A.G., *Journal of the American Ceramic Society* **76**[4] (1993) 890-896.
- [238] Marsilius M., Webber K.G., Aulbach E. & Granzow T., *Journal of the American Ceramic Society* **93**[9] (2010) 2850-2856.
- [239] Fan J., Stoll W.A. & Lynch C.S., *Acta Materialia* **47**[17] (1999) 4415-4425.
- [240] Daniels J.E., Cozzan C., Ukritnukun S., Tutuncu G., Andrieux J., Glaum J., Dosch C., Jo W. & Jones J.L., *Journal of Applied Physics* **115**[22] (2014) 224104.
- [241] Hall D.A., Steuwer A., Cherdhirunkorn B., Mori T. & Withers P.J., *Journal of Applied Physics* **96**[8] (2004) 4245-4252.
- [242] Hall D.A., Steuwer A., Cherdhirunkorn B., Withers P.J. & Mori T., *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **53**[2] (2005) 249-260.
- [243] Stech M. & Rödel J., *Journal of the American Ceramic Society* **79**[2] (1996) 291-297.
- [244] Quinn G.D., Gettings R.J. & Kübler J.J., *Proceedings of the 18th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials-B: Ceramic Engineering and Science Proceedings* **15**[5] (1994) 846-855.

-
-
- [245] Jones J.L. & Hoffman M., *Journal of the American Ceramic Society* **89**[12] (2006) 3721-3727.
- [246] Yilmaz E.D., Mgbemere H.E., Özcoban H., Fernandes R.P. & Schneider G.A., *Journal of the European Ceramic Society* **32**[12] (2012) 3339-3344.
- [247] Karastamatis T., Lupascu D.C., Dos Santos e Lucato S.L., Rödel J. & Lynch C.S., *Journal of the European Ceramic Society* **23**[9] (2003) 1401-1408.
- [248] Dittmer R., Jo W., Webber K.G., Jones J.L. & Rödel J., *Journal of Applied Physics* **115**[8] (2014) 084108.
- [249] PI Ceramics GmbH, Katalog (CAT125): Piezokeramische Materialien und Bauelemente, [online] verfügbar: https://www.piceramic.de/fileadmin/user_upload/pi_ceramic/files/catalog_CAT/PI_CAT125D_R2_Piezokeramische_Materialien_und_Bauelemente.pdf, 2018.
- [250] Fett T., Kouna Njiwa A.B. & Rödel J., *Engineering Fracture Mechanics* **72**[5] (2005) 647-659.
- [251] Schneider G.A. & Fett T., *Journal of the Ceramic Society of Japan* **114**[1335] (2006) 1044-1048.
- [252] Physik Instrumente (PI) GmbH & Co. KG, Piezoelectrics in Positioning - Tutorial on Piezotechnology in Nanopositioning Applications, 2008, pp. 2/172-2/217.
- [253] Anthoniappen J., Tu C.S., Chen P.Y., Chen C.S., Chiu S.J., Lee H.Y., Ting Y., Wang S.F. & Chai C.K., *Journal of Alloys and Compounds* **618** (2015) 120-126.
- [254] Glaum J., Simons H., Hudspeth J., Acosta M. & Daniels J.E., *Applied Physics Letters* **107**[23] (2015) 232906.

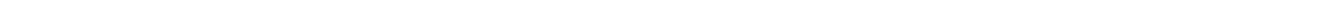


Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den

(Malte Vögler)



Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name	Malte Vögler
Geburtsdatum	07. März 1989
Geburtsort	Erbach
Nationalität	deutsch

Ausbildung

seit 06/2014	Technische Universität Darmstadt: Promotion (NAW)
10/2011 – 04/2014	Technische Universität Darmstadt: Materialwissenschaft (M.Sc.)
10/2008 – 09/2011	Technische Universität Darmstadt: Materialwissenschaft (B.Sc.)
09/2005 – 06/2008	Berufliches Schulzentrum Odenwaldkreis: Allgemeine Hochschulreife

Berufliche Tätigkeiten

06/2014 – 11/2017	Wissenschaftlicher Mitarbeiter: Technische Universität Darmstadt, (NAW)
09/2016 – 11/2016	Forschungsaufenthalt: University of New South Wales, Sydney, Australien
01/2013 – 10/2013	Hilfswissenschaftler: Staatliche Materialprüfungsanstalt, Darmstadt
09/2011 – 03/2012	Hilfswissenschaftler: Technische Universität Darmstadt, (NAW)
10/2010 – 07/2012	Hilfswissenschaftler: Staatliche Materialprüfungsanstalt, Darmstadt
08/2010 – 10/2010	Industriepraktikum: Staatliche Materialprüfungsanstalt, Darmstadt
11/2009 – 02/2010	Hilfswissenschaftler: Technische Universität Darmstadt (Physik)

Veröffentlichungen

F. Weyland, M. Acosta, M. Vögler, Y. Ehara, J. Rödel & N. Novak, Electric field - temperature phase diagram of sodium bismuth titanate-based relaxor ferroelectrics, *Journal of Materials Science* **53** (2018), 9393-400

S.M. Denkhaus, M. Vögler, N. Novak & J. Rödel, Short crack fracture toughness in $(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ relaxor ferroelectrics, *Journal of American Ceramic Society* **100** (2017), 4760-4769

K.G. Webber, M. Vögler, N.H. Khansur, B. Kaeswurm, J.E. Daniels & F.H. Schader, Review of the Mechanical and Fracture Behavior of Perovskite Lead-Free Ferroelectrics for Actuator Applications, *Smart Materials and Structures* **26** (2017), 063001

M. Vögler, J.E. Daniels, K.G. Webber & J. Rödel, Absence of toughening behavior in $0.94(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 relaxor ceramic, *Scripta Materialia* **136** (2017), 115-119

B. Kaeswurm, A. Barcza, M. Vögler, P.T. Geiger, M. Katter, O. Gutfleisch & L.F. Cohen, Behaviour of the Young's modulus at the magnetocaloric transition in $\text{La}(\text{Fe},\text{Co},\text{Si})_{13}$, *Journal of Alloys and Compounds* **697** (2017), 427-433

M. Vögler, N. Novak, F.H. Schader & J. Rödel, Temperature-dependent volume fraction of polar nanoregions in lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ ceramics, *Physical Review B* **95** (2017), 024104

M. Vögler, M. Acosta, D.R.J. Brandt, L. Molina-Luna & K.G. Webber, Temperature-dependent R-curve behavior of the lead-free ferroelectric $0.615\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $0.385(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramic, *Engineering Fracture Mechanics* **144** (2015), 68-77

Y.-H. Seo, M. Vögler, D. Isaia, E. Aulbach, J. Rödel & K. G. Webber, Temperature-dependent R-curve behavior of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, *Acta Materialia* **61** (2013), 6418-6427

Konferenzbeiträge

Poster – M. Vögler, S.M. Denkhaus, T. Fett & J. Rödel, Risswiderstand von bleifreien Piezokeramiken, DGM Arbeitskreis „Verstärkung keramischer Werkstoffe“ (10/2017, Stuttgart, Deutschland)

Poster - F. Weyland, M. Vögler, H. Zhang und N. Novak, Electric field – temperature phase diagram of bismuth sodium titanate based secondary and ternary systems, Electronic Materials and Applications 2017 (01/2017, Orlando, FL USA)

Präsentation - M. Vögler, S.M. Denkhaus, J. Rödel, K.G. Webber, Fracture toughness of $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ relaxor ferroelectrics, Electronic Materials and Applications 2017 (01/2017, Orlando, FL USA)

Plenarvortrag - J. Rödel, N. Novak, P.B. Groszewicz, M. Vögler, und J. Koruza, Local structure of BNT-xBT relaxor ferroelectrics, Joint International Conference on Technologically Advanced Materials & Asian Meeting on Ferroelectricity (11/2016, Delhi, Indien)

Präsentation - M. Vögler, F.H. Schader, N. Novak, und J. Rödel, Temperature dependent elastic properties of ferroelectric and relaxor lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ ceramics, Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, European Conference on Applications of Polar Dielectrics & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (08/2016, Darmstadt, Deutschland)

Poster - B. Kaeswurm, S. Sharma, A. Barcza, M. Vögler, K.E. Johanns, N. Wilson, M. Katter, und O. Gutfleisch, Mechanical and corrosion properties of $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ for magnetic refrigeration technology, 20th International Conference on Magnetism (07/2015, Barcelona, Spanien)

Präsentation - M. Vögler, M. Acosta, D.R.J. Brandt, L. Molina-Luna und K.G.Webber, Temperature-dependent R-curve behavior of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, Materials Science and Engineering (09/2014, Darmstadt, Deutschland)

Poster - M. Acosta, D. Brandt, M. Vögler, H. Humburg, W. Jo, J. Koruza, K. Webber, und J. Rödel, Characterization of $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-x}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ for large signal actuator applications, Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric, International Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (05/2014, State College, PA USA)